

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ferroelectric thin film which is an epitaxial ferroelectric thin film formed on Si single crystal substrate, and is $0.980 \leq zF/zF_0 \leq 1.010$ when the crystal face parallel to the crystal face of said Si single crystal substrate front face among the crystal faces of this ferroelectric thin film is made into ZF side, ZF face-to-face distance is set to zF and ZF face-to-face distance in the bulk condition of a ferroelectric thin film component is set to zF_0 .

[Claim 2] The ferroelectric thin film of claim 1 whose thickness is 2–100nm.

[Claim 3] The ferroelectric thin film of claims 1 or 2 with which the buffer thin film which is an epitaxial thin film is prepared between said Si single crystal substrates.

[Claim 4] The ferroelectric thin film of claim 3 said whose buffer thin film is conductivity.

[Claim 5] In said buffer thin film, the crystal face parallel to the crystal face of said Si single crystal substrate front face is made into ZB side. When the lattice constant within the field of this ZB side is set to x_B and the lattice constant within the field of said ZF side in the bulk condition of said ferroelectric thin film component is set to xF_0 , It sets to the temperature at the time of ferroelectric thin film formation, and x_B and xF_0 are a formula. Ferroelectric thin film of claims 3 or 4 which satisfy $1.000 \leq mxF_0/nxB \leq 1.050$ (n and m are one or more integers in the above-mentioned formula).

[Claim 6] One ferroelectric thin film of claims 1–5 which consists of an oxide which contains Pb and Ti at least.

[Claim 7] The ferroelectric thin film of claim 6 which R (at least one sort of rare earth elements as which R was chosen from Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er, and La), Pb, Ti, and O are contained, and the rate of an atomic ratio is in the range of $(Pb+R)/Ti=0.8\text{--}1.3$ and $Pb/(Pb+R)=0.5\text{--}0.99$, and has the perovskite mold crystal structure.

[Claim 8] The ferroelectric thin film of claim 7 with which below 60 atom % of Ti is permuted by at least one sort of Zr, Nb, Ta, Hf, and Ce.

[Claim 9] The ferroelectric thin film which it consists of Pb, Ti, and O, Pb/Ti is 0.8–1.3, and O/Ti is 2.7–3.3, and is an epitaxial film of the orientation (001) formed on Si single crystal substrate.

[Claim 10] The ferroelectric thin film of claim 9 whose thickness is 2–30nm.

[Claim 11] The ferroelectric thin film of claims 9 or 10 which are one ferroelectric thin films of claims 1–5.

[Claim 12] The manufacture approach of the ferroelectric thin film which vapor-deposits while facing one ferroelectric thin film of claims 6–11 forming on a substrate with plural vacuum deposition and introducing a oxidizing gas in a vacuum evaporation reaction chamber at least, using lead oxide and TiO_x ($1 \leq x \leq 1.9$) as an evaporation source.

[Claim 13] The manufacture approach of the ferroelectric thin film of claim 12 set to $E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 1.5\text{--}3.5$ when the atomic ratio of the element supplied from an evaporation source is made into $Pb/Ti=E(Pb/Ti)$ and the atomic ratio in the formed ferroelectric thin film is made into $Pb/Ti=F(Pb/Ti)$.

[Claim 14] The manufacture approach of the ferroelectric thin film of claims 12 or 13 using the oxygen which at least the part radical-ized as oxidizing quality gas.

[Claim 15] The manufacture approach of one ferroelectric thin film of claims 12–14 which vapor-

deposit by making temperature of a substrate into 500~700 degrees C.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the ferroelectric thin film formed on Si substrate, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electron device which formed the superconduction film, a dielectric film, the ferroelectric film, etc. on Si substrate which is a semiconducting crystal substrate, and was integrated is devised. By combining a semi-conductor, a superconductor, a dielectric, and a ferroelectric, in the combination of a semi-conductor and a superconductor SQUID, a Josephson device, a superconduction transistor, an electromagnetic wave sensor, the superconduction wiring LSI, etc. are mentioned. In the combination of a semi-conductor and a dielectric In the combination of the dielectric separation LSI, semi-conductor, and ferroelectric by still higher LSI of a degree of integration, and the SOI technique A nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, optical switch OEIC (opto-electronic integrated circuit: OPTO-ELECTRONIC INTEGRATED CIRCUITS), etc. are made as an experiment.

[0003] In these electron devices, in order to secure the optimal device property and its repeatability, it is required to use a single crystal as a superconductor ingredient, dielectric materials, and a ferroelectric ingredient. It is difficult to acquire a good device property in the polycrystalline substance for the disturbance of the physical quantity by the grain boundary. This is the same also about a thin film material, and an epitaxial film near the most perfect possible single crystal is desired.

[0004] Therefore, examination of an epitaxial film is made for the purpose of the application mentioned above in recent years. For example, the ferroelectric epitaxial film formed on the MgO substrate is indicated by J.A.P.76(12), and 15 and 7833 (1994).

[0005] However, although it is necessary to enable integration with a semi-conductor and a ferroelectric in order to apply to an actual device, it is very difficult to incorporate a MgO substrate into Si device. However, the thing for which a single orientation ferroelectric thin film is formed on Si single crystal substrate, such as forming the crystalline good BaTiO₃ (001) single orientation film on Si (100) substrate, is also very difficult. On the other hand, this invention persons have proposed the approach of forming the epitaxial thin film of a ferroelectric easily on Si single crystal substrate in Japanese Patent Application No. No. 217884 [eight to] etc.

[0006] However, the property of the ferroelectric thin film formed on Si substrate is usually more greatly [than the property computed from the property of ferroelectric original] inferior. The property of a ferroelectric, for example, a dielectric constant, Curie temperature, a coercive electric field, and a remanence change with the stress which a ferroelectric has. And control of stress is important in order to form the ferroelectric thin film which has the property which was excellent in the thin-film-ized ferroelectric since it was easy to generate stress with membrane formation. Property degradation of the ferroelectric thin-film-ized on Si substrate is also considered that the effect of stress is large.

[0007] for example, above-mentioned J.A. -- P.76 (12), 15 and 7833 (1994), and A.P. -- although it is in L59 (20), and 11 and 2524 (1991) about the case where not Si single crystal substrate but

a MgO single crystal substrate is used, it is pointed out that the two-dimensional stress in a film surface does effect in a ferroelectric property strongly. The main causes of stress generating are the differences, for example, a coefficient-of-thermal-expansion difference, a lattice constant difference, etc., of the physical properties of a substrate and a ferroelectric etc. which are a substrate. For this reason, if the stress mentioned above is not controlled in order to apply a ferroelectric thin film to a device, a desirable ferroelectricity cannot be acquired to stability.

[0008] By the way, this invention persons have proposed the approach of forming the ferroelectric which consists of rare-earth-elements content lead titanate which added predetermined rare earth elements to lead titanate (PbTiO₃) on Si single crystal substrate as a thin film with a presentation gap small good [crystallinity] in Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to]. However, it was difficult to form rare-earth-elements content lead titanate as single orientation film on Si single crystal substrate, and even when it has formed as single orientation film, it was difficult [it] to acquire the ferroelectric property expected from it.

[0009] Although there are PbTiO₃, PLT (La addition PbTiO₃), PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution), PLZT (La addition PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution), etc. in a lead titanate system ferroelectric in addition to this, in the magnitude of a ferroelectric property, especially a spontaneous polarization value, PbTiO₃ is most excellent. Since polarization shafts are the [001] directions, as for a PbTiO₃ system ferroelectric, it is desirable that it is the single orientation film in respect of strong dielectric characteristics (001). However, there is no report that pure PbTiO₃ has been formed as single (001) orientation film on Si single crystal substrate. If PbTiO₃ thin film is formed on Si substrate, a property will become low rather than the case where the domain structure in which the orientation (001) crystal and the orientation (100) crystal were intermingled was formed, and the ferroelectric property became remarkably low and forms on a MgO substrate rather than a single crystal. For this reason, although the ferroelectric property at the time of bulk material is excellent, the present condition is that pure PbTiO₃ is not used as a thin film, but PZT, PLZT, etc. are used.

[0010] The ferroelectric property expected even if it is difficult to form rare-earth-elements content lead titanate as single orientation film on Si single crystal substrate and can do with the single orientation film, as mentioned above is not acquired. Moreover, it was impossible to have formed pure PbTiO₃ as single orientation film on Si single crystal substrate. The cause of such a problem at the time of using Si single crystal substrate is considered as follows.

[0011] Although each of Si and MgO(s) has a coefficient of thermal expansion smaller than PbTiO₃, especially the coefficient of thermal expansion of Si is 2.6×10^{-6} /degree C, and is remarkably small compared with the coefficient of thermal expansion (14×10^{-6} /degree C) of MgO. If it follows, for example, formation temperature of PbTiO₃ thin film is made into 600 degrees C, after formation, Si substrate will check contraction of PbTiO₃ thin film in the process cooled to a room temperature, and a 2-dimensional, comparatively big tensile stress will arise in the field in PbTiO₃ thin film. By the big film of a 2-dimensional tensile stress, the fall of a spontaneous polarization value arises so that it may mention later. And it is going to ease this tensile stress and it is thought that PbTiO₃ serves as film with which an orientation (001) crystal and an orientation (100) crystal are intermingled, and the fall of a spontaneous polarization value becomes remarkable. Moreover, in rare-earth-elements content lead titanate, since a big tensile stress will exist when it becomes the film of single (001) orientation, a ferroelectric property will become low rather than the film with which orientation (001) and orientation (100) are intermingled.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As described above, in the ferroelectric thin film of the present condition formed on Si single crystal substrate, especially PbTiO₃ thin film, a 2-dimensional big tensile stress cannot remain in a film surface, and sufficient spontaneous polarization value cannot be acquired.

[0013] Then, it aims at facing forming a ferroelectric thin film, especially a PbTiO₃ ferroelectric thin film on Si single crystal substrate, controlling the stress in the film by this invention, and preventing the fall of a spontaneous polarization value. It is very useful in case it will apply to various fields, such as a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator and optical

switch OEIC, and a record medium using polarization reversal, if a ferroelectric thin film with a big spontaneous polarization value can be formed on Si single crystal substrate which is a semiconductor.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of (1) – (15).

(1) The ferroelectric thin film which is an epitaxial ferroelectric thin film formed on Si single crystal substrate, and is $0.980 \leq zF/zF_0 \leq 1.010$ when the crystal face parallel to the crystal face of said Si single crystal substrate front face among the crystal faces of this ferroelectric thin film is made into ZF side, ZF face-to-face distance is set to zF and ZF face-to-face distance in the bulk condition of a ferroelectric thin film component is set to zF_0 .

(2) The ferroelectric thin film of the above (1) whose thickness is 2–100nm.

(3) The above (1) or (2) ferroelectric thin films with which the buffer thin film which is an epitaxial thin film is prepared between said Si single crystal substrates.

(4) The ferroelectric thin film of the above (3) said whose buffer thin film is conductivity.

(5) Make the crystal face parallel to the crystal face of said Si single crystal substrate front face into ZB side in said buffer thin film. When the lattice constant within the field of this ZB side is set to x_B and the lattice constant within the field of said ZF side in the bulk condition of said ferroelectric thin film component is set to xF_0 , it sets to the temperature at the time of ferroelectric thin film formation, and x_B and xF_0 are a formula. The above (3) or (4) ferroelectric thin films with which are satisfied of $1.000 < mxF_0/nxB \leq 1.050$ (n and m are one or more integers in the above-mentioned formula).

(6) One ferroelectric thin film of above-mentioned (1) – (5) which consists of an oxide which contains Pb and Ti at least.

(7) The ferroelectric thin film of the above (6) which R (at least one sort of rare earth elements as which R was chosen from Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er, and La), Pb, Ti, and O are contained, and the rate of an atomic ratio is in the range of $(Pb+R)/Ti=0.8\text{--}1.3$ and $Pb/(Pb+R)=0.5\text{--}0.99$, and has the perovskite mold crystal structure.

(8) The ferroelectric thin film of the above (7) with which below 60 atom % of Ti is permuted by at least one sort of Zr, Nb, Ta, Hf, and Ce.

(9) The ferroelectric thin film which it consists of Pb, Ti, and O, Pb/Ti is $0.8\text{--}1.3$, and O/Ti is $2.7\text{--}3.3$, and is an epitaxial film of the orientation (001) formed on Si single crystal substrate.

(10) The ferroelectric thin film of the above (9) whose thickness is 2–30nm.

(11) The above (1) The above (9) or (10) ferroelectric thin films which are one ferroelectric thin film of – (5).

(12) The above (6) The manufacture approach of the ferroelectric thin film which vapor-deposits while facing one ferroelectric thin film of – (11) forming on a substrate with plural vacuum deposition and introducing a oxidizing gas in a vacuum evaporation reaction chamber at least, using lead oxide and TiO_x ($1 \leq x \leq 1.9$) as an evaporation source.

(13) The manufacture approach of the ferroelectric thin film the above (12) set to $E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 1.5\text{--}3.5$ when the atomic ratio of the element supplied from an evaporation source is made into $Pb/Ti=E(Pb/Ti)$ and the atomic ratio in the formed ferroelectric thin film is made into $Pb/Ti=F(Pb/Ti)$.

(14) The manufacture approach of of the above (12) or the ferroelectric thin film of (13) using the oxygen which at least the part radical-ized as oxidizing quality gas.

(15) The manufacture approach of one ferroelectric thin film of above-mentioned (12) – (14) which vapor-deposits by making temperature of a substrate into 500–700 degrees C.

[0015]

[Function and Effect] According to this invention, increase of the spontaneous polarization value of a ferroelectric thin film or fall prevention of a spontaneous polarization value is enabled as single (001) orientation film which does not take domain structure by making the crystal lattice in an epitaxial ferroelectric thin film distorted so that spacing of the crystal face parallel to the film may be extended, or considering as an almost undistorted condition. Next, based on theoretical consideration and experimental data, an operation and effectiveness of this invention are stated to a detail.

[0016] First, the spontaneous polarization property in the bulk single crystal of a ferroelectric ingredient is considered. A ferroelectric ingredient is set to PbTiO₃. In a room temperature, the lattice constant of an a-axis is the crystal of ***** whose lattice constant of 0.3904nm and a c-axis is 0.4152nm, and PbTiO₃ crystal has a polarization shaft in the [001] directions. This crystal is made to generate the stress of 2-dimensional one in field inboard with a grid parallel to the c-th page, and the result of having calculated the spontaneous polarization value P_s in that case using Devonshire thermodynamics relational expression is shown in drawing 1 . That to which the two-dimensional stress of the sign of minus has compressive stress and the sign of plus all over drawing expresses a tensile stress. This drawing shows spontaneous polarization increasing with increase of 2-dimensional compressive stress, and decreasing with increase of a 2-dimensional tensile stress.

[0017] Next, PbTiO₃ thin film which grew epitaxially on Si substrate is considered. When the formation temperature of a thin film is 600 degrees C, supposing the single crystal thin film of orientation (001) is obtained, the c-th page of PbTiO₃ crystal lattice will be located in the crystal face and parallel which appear in a substrate front face at this time. Since coefficients of thermal expansion differ, two-dimensional stress generates PbTiO₃ and Si in the field of PbTiO₃ thin film in the process cooled from membrane formation temperature to a room temperature. The coefficient of thermal expansion of Si is 2.6×10^{-6} /degree C, and Si substrate front face starts contraction from 600 degrees C two-dimensional in the cooling process to a room temperature according to this multiplier. Contraction of the direction of an a-axis produced into PbTiO₃ crystal on the other hand at this time although PbTiO₃ thin film is also contracted with contraction of Si substrate front face, and the direction of a b-axis is remarkably small compared with the contraction produced according to the coefficient of thermal expansion of PbTiO₃. This is because the coefficient of thermal expansion of Si is remarkably small compared with it of PbTiO₃. For this reason, in PbTiO₃ thin film, the tensile stress has arisen after cooling.

[0018] Thus, since the 2-dimensional tensile stress has arisen in the field in PbTiO₃ thin film formed on Si substrate, a spontaneous polarization value will become smaller than the single crystal of bulk so that drawing 1 may show. In addition, in fact, in order to ease this tensile stress, PbTiO₃ thin film turns into film with which the orientation (001) crystal and the orientation (100) crystal were intermingled.

[0019] It aims at suppressing the spontaneous polarization fall when thin-film-izing about ferroelectrics, such as PbTiO₃, in this invention. In order to attain this purpose, let the tensile stress of the ferroelectric thin film which originates in the difference of a coefficient of thermal expansion with a substrate, and is produced be zero at reduction or a real target. Thereby, degradation of a spontaneous polarization value can be prevented. Moreover, in this invention, a ferroelectric thin film can also be made to be able to produce compressive stress, and a spontaneous polarization value can be increased in this case.

[0020] The strain controlled of the ferroelectric thin film in this invention is specifically performed by preparing a buffer thin film between Si single crystal substrate and a ferroelectric thin film. Here, the case where used PbTiO₃ as a ferroelectric ingredient and Pt is used as a buffer thin film component is mentioned as an example, and is explained.

[0021] First, the case where use as a substrate Si (100) / Pt (001) laminating structure which carried out epitaxial growth of the Pt thin film on Si (100) single crystal, and epitaxial growth of the PbTiO₃ (001) thin film is carried out on this is considered. If substrate temperature at the time of PbTiO₃ thin-film formation is made into 600 degrees C, as for the lattice constant in 600 degrees C, the lattice constant difference by which Pt bulk object is called misfit among both since 0.3942nm and a PbTiO₃ bulk object are 0.3968nm exists.

[0022] The common deformation pattern of a thin film crystal lattice in case misfit exists between a substrate and an epitaxial growth thin film is explained using drawing 2 . In drawing 2 , the case where (a) is the system which the substrate and the thin film became independent of is shown, (b) shows the case where a thin film absorbs misfit by elastic distortion, and (c) shows the case where misfit is absorbed by the rearrangement. By (b), the crystal lattice of a thin film has contracted in elongation, the a-axis, and the direction of a b-axis in the direction of a c-

axis. That is, in this condition, the compressive stress of 2-dimensional one has arisen in the crystal lattice of a thin film. The condition of (b) is produced when the film is thin. If misfit is completely absorbed by the rearrangement as shown in (c), it will become the thin film of the non-stress which has the same lattice constant as the condition which shows in (a). The condition of (c) is produced when the film is thick.

[0023] Thus, when PbTiO₃ thin film is formed at the membrane formation temperature of 600 degrees C by using Si/Pt as a substrate, in the condition of having held to membrane formation temperature, the 2-dimensional compressive stress of PbTiO₃ thin film is [whether it exists and] in a non-stress condition. However, as mentioned above, in the process cooled from membrane formation temperature to a room temperature, it originates in a difference with the big coefficient of thermal expansion of Si and PbTiO₃, and the force of making PbTiO₃ thin film producing a 2-dimensional tensile stress works. For this reason, at a room temperature, a tensile stress will arise that it is in a non-stress condition as shown in drawing 2 (c) in membrane formation temperature, and spontaneous polarization will become small. Generating of the tensile stress accompanying [that it is in the condition which compressive stress as shown in drawing 2 (b) in membrane formation temperature has produced on the other hand] cooling is cancellable.

[0024] So, in this invention, in consideration of the smallness of the coefficient of thermal expansion of Si single crystal substrate, both combination is chosen so that the misfit of the lattice constant between the buffer thin films and ferroelectric thin films in membrane formation temperature may become suitable. Compressive stress of a ferroelectric thin film can be made into the suitable value which can cancel the effect of Si single crystal substrate in the case of cooling by this, and the ferroelectric thin film of a non-stress condition or a room temperature can realize substantially the ferroelectric thin film which compressive stress has produced at a room temperature on Si substrate. For this reason, according to this invention, it becomes possible to form PbTiO₃ thin film as an epitaxial film of orientation (001) on Si single crystal substrate. Therefore, according to this invention, in case it applies to a device, it becomes possible using very important Si single crystal substrate to form the very big ferroelectric thin film of spontaneous polarization on it.

[0025] On the other hand, compared with the case where the difference of the coefficient of thermal expansion between both uses Si substrate in the combination of the MgO substrate and ferroelectric thin film which are known conventionally, it is remarkably small. For this reason, it is not necessary to limit extent of both misfit in membrane formation temperature in consideration of the difference of contraction from the substrate and ferroelectric thin film in the cooling process from membrane formation temperature, and such a proposal is not actually made conventionally.

[0026] Moreover, when the film is formed thickly, it is easy to produce a rearrangement, and for this reason, the compressive stress by misfit is easy to be eased. Since the tensile stress produced during cooling is small even if some rearrangements arise at membrane formation temperature and the compressive stress by misfit is eased, when a MgO substrate is used, when it cools to a room temperature, a big tensile stress does not exist. For this reason, when a MgO substrate is used, finally a big tensile stress does not arise on the conditions which a ferroelectric thin film is thick and a rearrangement tends to produce. On the other hand, since Si substrate is used in this invention, the tensile stress produced by contraction of a substrate at the time of cooling is large. Therefore, big compressive stress must arise at the time of membrane formation. For this reason, in this invention, a ferroelectric thin film is made thin and the misfit relaxation by generating of a rearrangement is prevented.

[0027] Controlling membrane stress and aiming at a property improvement, in case a dielectric thin film is formed is indicated by JP,8-195328,A. Invention of the 1st given [this] in an official report is a thing of making a crystal lattice distorted so that spacing of the crystal face of a direction parallel to the field which the interface of a dielectric film and a capacitor electrode makes may become long, and on the other hand, making a crystal lattice distorted so that spacing of said crystal face may become short, when a capacitor dielectric film consists of a capacitor electrode and a ferroelectric perovskite crystal in the capacitor dielectric film which consists of a thin film of a capacitor electrode and a paraelectrics perovskite crystal. That is,

this invention makes compressive stress exist in a film surface in a paraelectrics thin film, and makes a tensile stress exist in a film surface in a ferroelectric thin film. If a ferroelectric is made to produce a tensile stress, although a dielectric constant improves, spontaneous polarization will fall. Invention given [this] in an official report does not aim at improvement in a spontaneous polarization value for the purpose of applying to ferroelectric random-access memory aiming at improvement in a dielectric constant for the purpose of applying to the usual DRAM etc.

[0028] Although the example which used Si single crystal substrate for this official report is also indicated, that the dielectric film is carrying out orientation (001) in the example of this official report is only the case (the 6th example) where carried out the laminating of the Pt (001) film on the MgO (001) film, and a dielectric film (KTaO₃) is formed on this.

[0029] Moreover, invention which improves a property is indicated by by controlling the stress of a ferroelectric thin film also to JP,8-139292,A.

[0030] The conductive substrate with which invention indicated by claim 1 of this official report consists of a conductive ingredient which has the crystal structure to which a front face belongs to the field (001) or cubic system of tetragonal system at least, The dielectric film which consists of a dielectric ingredient which has the perovskite mold crystal structure belonging to the tetragonal system or cubic system which grew epitaxially on this conductive substrate, In the thin film capacitor possessing the up electrode formed on this dielectric film the Curie temperature of said dielectric ingredient original below 150 degrees C The lattice constant as of conductive ingredient original expressed with the a-axis length of the crystal structure of the lattice constant ad of dielectric ingredient original expressed with the a-axis length of the perovskite mold crystal structure, tetragonal system, or cubic system is the thin film capacitor with which are satisfied of the relational expression of $1.002 \leq ad/as \leq 1.015$. Moreover, invention indicated by claim 7 of this official report The dielectric film which consists of a dielectric ingredient which is the perovskite mold crystal structure of the tetragonal system which grew epitaxially on the 1st electrode and this 1st electrode, or hexagonal system, In the thin film capacitor possessing the 2nd electrode formed on this dielectric film The thickness of said dielectric film is 15nm or more. The c-axis length Ce of the dielectric ingredient after epitaxial growth, The c-axis length or the hexagonal system a-axis length Co of tetragonal system of dielectric ingredient original in front of the epitaxial growth corresponding to this c-axis length Ce is the thin film capacitor with which are satisfied of the relational expression of $Ce/Co \geq 1.02$.

[0031] A thin film capacitor given [this] in an official report has the ferroelectric thin film with which the a-axis of a grid which has the perovskite mold crystal structure was shrunken, and the c-axis was extended, as shown in the column of an operation of this official report. In this official report, it is making for a remanence and its temperature dependence to be improvable etc. into effectiveness.

[0032] In order to obtain such a ferroelectric thin film, in this official report, a single crystal Si layer is formed on the insulating layer (oxidation Si layer) formed in Si substrate front face, and the ferroelectric thin film is formed on it through the lower electrode which consists of a barrier layer which consists of a nickel silicide etc., Pt, etc. As the formation approach of a single crystal Si layer, the approach of subsequently making it single-crystal-ize through solid phase growth from Si substrate interface by annealing is indicated by carrying out selective growth of the amorphous silicon layer to the approach of carrying out direct selective growth of the single crystal Si layer first.

[0033] However, according to research of this invention persons, even if it used the approach given [this] in an official report, good Si single crystal layer of front-face nature could not be obtained, therefore a crystalline good ferroelectric thin film was not able to be obtained on it. And although the c-axis length ratio (Ce/Co) limited by claim 7 of this official report was also unrealizable, that the c-axis length ratio is indicated also in the example of this official report is only the case where oxide substrates, such as MgO, are used.

[0034] It is only examples 7, 8, and 9 that there is designation of a purport using Si single crystal substrate among the examples of this official report. In the example 7, form the TiN film with a thickness of 400nm on Si single crystal substrate, and calcium0.5Y0.5TiO₃ film with a thickness

of 200nm is formed as a lower electrode on this. Besides Ba0.5Sr0.5TiO₃ dielectric film with a thickness of 200nm is formed, thickness of a dielectric film is set to 100nm in the example 8, and the presentation of a dielectric film is changed into Ba0.45La0.05Sr0.5TiO₃ in the example 9. In these examples, when each film is formed, the lower electrode and the dielectric film are amorphous, and as a result of performing 700 degrees C and annealing for 1 minute using an infrared lamp annealer, it is supposed that it single-crystal-ized. However, the use of misfit which was mentioned above by the approach of annealing the layered product of the amorphous film to coincidence unlike the approach of making carry out epitaxial growth of the thin film to order from Si single crystal substrate side like this invention, and finally forming the ferroelectric thin film of a single crystal is impossible. For this reason, by the approach of using annealing indicated by this official report, single-crystal-izing of a ferroelectric thin film is difficult, or it is thought that it is impossible. A c-axis length ratio is not indicated by the examples 7-9 of this official report, but there is actually no publication of the purport from which the single orientation film was obtained in them.

[0035] Thus, unlike the Prior art which controls the stress of the ferroelectric thin film on a MgO substrate, this invention makes it possible to form a ferroelectric thin film, especially PbTiO₃ thin film as an epitaxial film on Si single crystal substrate, and realizes effectiveness which did not have nothing profit conventionally.

[0036] The ferroelectric thin film with the big spontaneous polarization value acquired by this invention demonstrates the outstanding property in various fields, such as a nonvolatile memory, an infrared sensor, an optical modulator, optical switch OEIC, and a record medium using polarization reversal.

[0037]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[0038] The ferroelectric thin film of distortion this invention of a ferroelectric thin film crystal lattice is an epitaxial thin film formed on Si single crystal substrate. In the ferroelectric thin film of this invention, when the crystal face parallel to the crystal face of Si single crystal substrate front face is made into ZF side, ZF face-to-face distance is set to zF and ZF face-to-face distance in the bulk condition of a ferroelectric thin film component is set to zF0, it is 0.980 <=zF/zF0<=1.010, and is 0.982 <=zF/zF0<=1.010 preferably. And it is more desirable that it is 0.988 <=zF/zF0 when it is BaTiO₃ or rare-earth-elements content lead titanate which a ferroelectric ingredient mentions later, and when it is PbTiO₃, it is more desirable that it is zF/zF0<=1.000. Thus, in the ferroelectric thin film of this invention, the crystal lattice is distorted so that it may become [whether spacing of ZF side is almost the same, and] to a bulk condition.

[0039] Stress relaxation does not arise, therefore spontaneous polarization does not produce aging in a ferroelectric thin film with distortion near zero of a crystal lattice, i.e., the ferroelectric thin film which stress has hardly produced. Moreover, since neither domain structure nor a defect arises into a ferroelectric thin film crystal, the crystal of high quality is obtained.

Moreover, since compressive stress has arisen in the ferroelectric thin film with which zF/zF0 is over 1, the value of spontaneous polarization becomes large.

[0040] On the other hand, if spacing of ZF side becomes short too much when it thin-film-izes (i.e., if a 2-dimensional tensile stress becomes large too much in a film surface), as mentioned above, the value of spontaneous polarization will become small. On the other hand, the reason for preparing an upper limit in spacing of ZF side is as follows. Since the distance between the crystallographics axis which exist in ZF side becomes small so that spacing of ZF side becomes large, the 2-dimensional compressive stress within ZF side becomes large. Consequently, since a spontaneous polarization value becomes large as shown in drawing 1, it is desirable. However, in this invention, though compressive stress exists after ferroelectric thin film formation in order to use Si substrate with a small coefficient of thermal expansion, in case it cools to a room temperature, compressive stress will be eased. For this reason, if it is going to obtain the compressive stress which exceeds the above-mentioned range in a room temperature, it must be made for compressive stress to have to become remarkably large at the time of ferroelectric

thin film formation, unreasonableness will arise on formation conditions, and formation of an epitaxial film will become impossible. Since it is such, let the upper limit of zF/zF0 showing spacing of ZF side be the above-mentioned value in this invention using Si substrate.

[0041] More preferably, although the thickness of a thickness ferroelectric thin film is 20nm or less most preferably, when using PbTiO₃ thin film as an epitaxial film, generally it is 20nm or less preferably 30nm or less 50nm or less still more preferably 75nm or less 100nm or less. In order to have distorted the crystal lattice so that it may become [whether it becomes almost the same as a bulk material, and] from a bulk material as spacing of ZF side described above when it cools to a room temperature after ferroelectric thin film formation, compressive stress must arise in the film surface at the time of ferroelectric thin film formation. This compressive stress can be produced by absorbing misfit by the elastic distortion of the film. When a ferroelectric thin film is too thick, misfit cannot be absorbed by elastic distortion at the time of epitaxial growth, but distortion absorption by the rearrangement comes to be performed, and it becomes impossible to produce effectively the 2-dimensional compressive stress in a film surface. In order to produce compressive stress, the one where a ferroelectric thin film is thinner is good, but since a ferroelectricity discovers depending on the frame of a crystal lattice, and atomic arrangement, also at the lowest, 2nm (five grids) of 5nm of thickness is considered to be the need by preferably.

[0042] Although what is necessary is just to choose from what especially the ingredient used for a ferroelectric ingredient ferroelectric thin film is not limited, but has a ferroelectricity suitably, the following ingredients are suitable, for example.

[0043] (A) Perovskite die materials : BaTiO₃ ;P Pb system perovskite compound;Bi system perovskite compounds, such as bTiO₃, rare-earth-elements content lead titanate, PZT (zircon lead titanate), and PLZT (zircon titanic-acid lanthanum lead) etc. The above simplicity, compound, various layer-like perovskite compounds.

[0044] (B) Tungsten bronze die materials : tungsten bronze mold oxides, such as SBN (niobic acid strontium barium) and PBN (lead niobate barium) etc.

[0045] (C) YMnO₃ system ingredient : the oxide which has a hexagonal system YMnO triad including rare earth elements (Sc and Y are included), and Mn and O. For example, YMnO₃, HoMnO₃ grade.

[0046] Hereafter, the ferroelectric ingredient of these is explained.

[0047] (A) Generally BaTiO₃, the lead system perovskite compound of PbTiO₃ grade, etc. are expressed with a chemical formula ABO₃ among perovskite die materials. Here, A and B express a cation respectively. As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb. What is necessary is to choose from these inside suitably [for the purpose of what shows a ferroelectricity in service temperature], and just to use in this invention.

[0048] Ratio A/B in such a perovskite mold compound is 0.8–1.3 preferably, and is 0.9–1.2 more preferably.

[0049] Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a dielectric and to improve crystallinity by making A/B into such range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. On the other hand, less than by 0.8, if it becomes impossible to desire an improvement effect of crystallinity [A/B] and A/B exceeds 1.3, formation of a homogeneous thin film will become difficult. Such A/B is realized by controlling membrane formation conditions.

[0050] In addition, although the ratio x of O in ABO_x is altogether expressed as this specification as 3 like PbTiO₃, x is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on the perovskite ingredient, in ABO_x, the value of x is usually 2.7 to about 3.3. In addition, A/B can be calculated from X-ray fluorescence analysis.

[0051] As a perovskite compound of the ABO₃ mold used by this invention A A1+B5+O3, A2+B4+O3, and A3+B3+ -- O3, AXBO₃, A (B'0.67B''0.33)O3, A (B'0.33B''0.67)O3, A (B0.5+3B0.5+5)O3, and A (B0.52+B0.56+)O3 -- (B0.51+B0.57+) You may be any of O3, A3+

(B_{0.52}+B_{0.54}) O₃, A (B_{0.251}+B_{0.755})O₃, A (B_{0.53}+B_{0.54})O_{2.75}, and A(B_{0.52}+B_{0.55}) O_{2.75} grade.

[0052] Specifically, they are Pb system perovskite compounds, such as PZT and PLZT, CaTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃, KTaO₃, BiFeO₃, NaTaO₃, SrTiO₃, CdTiO₃, KNbO₃, LiNbO₃ and LiTaO₃, these solid solutions, etc.

[0053] In addition, Above PZT is the solid solution of PbZrO₃-PbTiO₃ system. Moreover, Above PLZT is the compound with which La was doped by PZT, and if the notation of ABO₃ is followed, it is shown by O(Zr(Pb_{0.89}-0.91La_{0.11}-0.09)0.65Ti_{0.35})₃.

[0054] Moreover, generally Bi system stratified compound is a formula among stratified perovskite compounds. It is expressed with Bi₂Am-1BmO_{3m+3}. In the above-mentioned formula, m is the integer of 1-5, A is either Bi, calcium, Sr, Ba, Pb and rare earth elements (Sc and Y are included), and B is either Ti, Ta and Nb. Specifically, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₂Ta₂O₉, SrBi₂Nb₂O₉, etc. are mentioned. In this invention, any of these compounds may be used and these solid solutions may be used.

[0055] The perovskite mold compound with desirable using for this invention A titanate thru/or a titanate content perovskite mold compound, BaTiO₃ and SrTiO₃, PLZT, [for example,] They are PZT, CaTiO₃, PbTiO₃, rare-earth-elements content lead titanate, etc. More desirable things are BaTiO₃, SrTiO₃, PZT, PbTiO₃, and rare-earth-elements content lead titanate. Especially a desirable thing It is the rare-earth-elements content lead titanate containing PbTiO₃, R (at least one sort of rare earth elements as which R was chosen from Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er, and La), Pb, Ti, and O. Especially PbTiO₃ is suitable for memory in respect of spontaneous polarization, a dielectric constant, and a curie point. And in this invention, epitaxial film-ization of impossible PbTiO₃ is conventionally realizable. By epitaxial film-ization, the badness of the leak which was a problem, and the fatigue property by polarization reversal can be improved with PbTiO₃ conventional thin film which is not single orientation, and the high property of PbTiO₃ original can be used.

[0056] It is desirable that the rate of an atomic ratio uses the range of (Pb+R)/Ti=0.8-1.3 and Pb/(Pb+R) =0.5-0.99 and the thing of the presentation which is in the range of /(Pb+R) Ti=0.9-1.2 and Pb/(Pb+R) =0.7-0.97 preferably as rare-earth-elements content lead titanate in this invention. The rare-earth-elements content lead titanate of this presentation is indicated by Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to]. By adding rare earth elements to PbTiO₃ by the above-mentioned ratio, Ec can be reduced and, moreover, it becomes possible to suppress reduction of the remanence value Pr accompanying it. Moreover, in the above-mentioned presentation, since the rare earth elements which are hard to produce semi-conductor-ization are added, fewer ferroelectric thin films of leak are realized. Moreover, this invention persons traced having influenced the fatigue property of polarization reversal of the class and amount of rare earth elements to add. In the above-mentioned presentation, since the class and amount of rare earth elements are made the optimal, the ferroelectric thin film excellent in the repeat property is realized.

[0057] R permutes by Pb located in A site of the basic perovskite which consists of PbTiO₃ material, and is made to transform a crystal. PbTiO₃ is the perovskite structure of the tetragonal mold of a-axis:3.897A and c-axis:4.147A, and has a polarization shaft in the direction of a c-axis. Although this crystal deformation decreases spontaneous polarization slightly since it decreases the ratio of an a-axis and a c-axis, it can reduce the electrical potential difference (Ec) needed for polarization reversal. On the other hand, since it permutes by the element located in B site of PbTiO₃ by rare earth elements other than R, for example, Ce, and a crystal cannot be transformed effectively but spontaneous polarization falls extremely, it is not desirable to device application.

[0058] In rare-earth-elements content lead titanate, when (Pb+R)/Ti is too small, it becomes impossible to desire a crystalline improvement effect, and if (Pb+R)/Ti is too large, formation of a homogeneous thin film will become difficult. Moreover, good dielectric characteristics are obtained by making (Pb+R)/Ti into the above-mentioned range. If Pb/(Pb+R) is too small, while spontaneous polarization will become small, a dielectric constant will also become large or more with 1000. On the other hand, if Pb/(Pb+R) is too large, the addition effectiveness of rare earth

elements, i.e., the fall effectiveness of Ec, will become inadequate. It is easily realizable by controlling to mention the formation conditions of a ferroelectric thin film later to make Pb/(Pb+R) into the above-mentioned range. It can ask for the content of Pb, Ti, and R according to X-ray fluorescence analysis.

[0059] Although lead titanate is generally Pb:Ti:O=1:1:3, the ratio of oxygen changes with the classes and amounts of R which are added in this invention, and it is usually 2.7 to about 3.3.

[0060] In addition, at rare-earth-elements content lead titanate, below 60 atom % of Ti may be permuted by at least one sort of Zr, Nb, Ta, Hf, and Ce.

[0061] (B) As tungsten bronze die materials, the tungsten bronze die materials of Landoit-Borenstein Vol.16 publication of the collection of ferroelectric ingredients are desirable. Nb(Ba, Sr)2O6, Nb(Ba, Pb)2O6, PbNb2O6, PbTa2O6, BaTa2O6, PbNb4O11, PbNb2O6, SrNb2O6, BaNb2O6 grades, and these solid solutions are desirable, and, specifically, SBN [(Ba, Sr)Nb2O6] and PBN[(Ba, Pb)Nb2O6] ** is desirable especially.

[0062] (C) A YMnO₃ system ingredient can be expressed with a chemical formula RMnO₃. As for R, it is desirable that they are one or more sorts chosen from rare earth elements (Sc and Y are included). Ratio R/Mn in a YMnO₃ system ingredient is 0.8–1.2 preferably, and is 0.9–1.1 more preferably. Since it becomes possible to be able to secure insulation and to improve crystallinity by making it such range, strong dielectric characteristics are improvable. On the other hand, there is an inclination for crystallinity to fall, in the range which has ratio R/Mn [good] for less than 0.8 and 1.2. Moreover, especially in the range which has ratio R/Mn [good] for 1.2, a ferroelectricity is not acquired, but there is an inclination which becomes a usual state dielectric property, and the application to the component using polarization may become impossible. Such R/Mn is realized by controlling membrane formation conditions. In addition, R/Mn can be calculated from X-ray fluorescence analysis. The dielectric constant of a YMnO₃ system ingredient is ten to about 100 in ten to about 50, and a thin film at bulk.

[0063] The crystal structure of the YMnO₃ system ingredient with desirable using for this invention is the thing of hexagonal system. That in which a YMnO₃ system ingredient has the crystal structure of hexagonal system, and a thing with the crystal structure of orthorhombic system exist. In order to acquire a ferroelectricity, it is necessary to consider as the crystal ingredient of hexagonal system. Specifically, presentations are what is YMnO₃, HoMnO₃, ErMnO₃, YbMnO₃, TmMnO₃, and LuMnO₃ substantially, these solid solutions, etc.

[0064] Although it is desirable that it is the crystallization film in which the polarization shaft carried out orientation to the substrate side and the perpendicular direction as for a crystal orientation ferroelectric thin film, since an epitaxial film which is later mentioned in this invention can be formed, the extremely excellent ferroelectric property is realized. It is possible to consider as the epitaxial film of orientation in perovskite die materials (001), in tungsten bronze die materials, considering as the epitaxial film of orientation (001) is possible, and, specifically, it is possible to consider as the epitaxial film of orientation with a hexagonal YMnO₃ system ingredient (0001).

[0065] As for the ferroelectric thin film which consists of perovskite die materials, it is desirable to form in the front face of Si(100) substrate. The desirable crystallographic-axis orientation relationship of the ferroelectric thin film in this case and Si substrate is as follows. In addition, Si is a cubic. When a ferroelectric thin film is single (001) orientation, they are ferroelectric [100]//Si[010]. That is, as for a ferroelectric thin film and Si substrate, it is desirable that the shafts which exist in a field are parallel.

[0066] Also as for the ferroelectric thin film which consists of tungsten bronze die materials, it is desirable to form in the front face of Si(100) substrate. The desirable crystallographic-axis orientation relationship of the ferroelectric thin film in this case and Si substrate is ferroelectric [100]//Si[010].

[0067] As for the ferroelectric thin film of the orientation which consists of hexagonal YMnO₃ system ingredients (0001), it is desirable to form in the front face of Si(111) substrate. However, if the buffer thin film of orientation and the electrode layer of orientation (111) are prepared so that it may mention later (111), the hexagonal YMnO₃ system ferroelectric thin film of orientation (0001) can be formed on Si(100) substrate.

[0068] In addition, in this specification, an epitaxial film needs to be single orientation film in the first place. The single orientation film in this case is film of the maximum peak intensity of the field which the peak intensity of reflection of things other than the field made into the purpose makes the purpose which is 5% or less preferably 10% or less, when measurement by the X diffraction is performed. for example, 10% or less of the maximum peak intensity of field (00L) reflection [by the single (001) orientation film, i.e., the c-th page single orientation film,] of the reinforcement of reflective peaks other than a field (00L) by membranous 2 theta-theta X diffraction -- desirable -- 5% or less -- it is . in addition, this specification -- setting (00L) -- etc. (002) etc. -- it is the display which names an equivalent field generically (001). Moreover, the same way, by the single (100) orientation film, reflection of all the fields where a field, a field (200), etc. are equivalent (100) is considered, and reflection of all the fields where a field, a field (222), etc. are equivalent (111) is considered by the single (111) orientation film with it. When the inside of a film surface is made into a X-Y side and the Z-axis is set as the direction of thickness, a crystal is equal to both the X-axis, a Y-axis, and Z shaft orientations, and needs to be carrying out orientation to the second. Such orientation can be checked by a spot or a streak pattern being shown by RHEED evaluation. It can be called an epitaxial film if these conditions are satisfied. In addition, RHEED is reflective high energy electron diffraction (Reflection High Energy Electron Diffraction), and RHEED evaluation is the index of the orientation of the crystallographic axis in a film surface.

[0069] When it constitutes a buffer thin film ferroelectric thin film from perovskite die materials, tungsten bronze die materials, or a YMnO₃ system ingredient, between a ferroelectric thin film and a substrate, the oxide middle class and/or the electrode layer which are explained below are prepared as a buffer thin film. A buffer thin film is a thin film prepared between a substrate and a ferroelectric thin film for the strain controlled of a ferroelectric thin film, as mentioned above. In addition, an oxide interlayer functions also as an insulator.

[0070] When a ferroelectric thin film consists of perovskite die materials or tungsten bronze die materials, as for the oxide middle class, it is desirable that consist of a following zirconium dioxide system layer, or both the following rare earth oxide system layer and the following perovskite substrate layer are included further, including the following rare earth oxide system layer or the following perovskite substrate layer. Built-up sequence is [whether it is a zirconium dioxide system layer → ferroelectric thin film, or is a zirconium dioxide system layer → rare earth oxide system layer → ferroelectric thin film or it is a zirconium dioxide system layer → perovskite substrate layer → ferroelectric thin film, and] a zirconium dioxide system layer → rare earth oxide system layer → perovskite substrate layer → ferroelectric thin film.

[0071] When a ferroelectric thin film consists of YMnO₃ system ingredients, as for the oxide middle class, it is desirable to consist of a zirconium dioxide system layer or a rare earth oxide system layer.

[0072] The electrode layer as a buffer thin film is prepared between a substrate and a ferroelectric thin film. When preparing the above-mentioned oxide interlayer, an electrode layer is prepared between an oxide interlayer and a ferroelectric thin film.

[0073] Although it is desirable to consist of metals as for the electrode layer as a buffer thin film, it may consist of conductive ingredients other than a metal. An electrode layer functions as an electrode of the ferroelectric thin film bottom. Moreover, since an electrode layer has the good grid adjustment between ferroelectric thin films, a crystalline high ferroelectric thin film is obtained.

[0074] In a buffer thin film, the crystal face parallel to the crystal face of Si single crystal substrate front face is made into ZB side. When the lattice constant within the field of this ZB side is set to x_B and the lattice constant within the field of said ZF side in the bulk condition of a ferroelectric thin film component is set to x_{F0}, In the temperature at the time of ferroelectric thin film formation x_B and x_{F0} Formula It is desirable to satisfy $1.000 \leq mx_F0/nxB \leq 1.050$ and it is a formula. It is more desirable to satisfy $1.000 \leq mx_F0/nxB \leq 1.020$, and it is a formula. It is still more desirable to satisfy $1.005 \leq mx_F0/nxB \leq 1.010$. In the above-mentioned formula, n and m are one or more integers. x_{F0} In x_B, when referred to as m=n=1, it is desirable to satisfy the above-mentioned formula, but you may be m< n. As for the combination (m, n) of m and n in this

case, (2, 5), (3, 4), (3, 5), etc. are desirable (4 5). (2 3) On the other hand, it is necessary to make it into $m > n$ at the time of $xF0 < xB$. As (m, n) in this case, (5, 2), (4, 3), (5, 3), etc. are desirable, for example (3 2) (5 4). In combination other than these, the compressive stress are recording by the epitaxial growth of a ferroelectric thin film becomes difficult. In addition, although (m, n) at the time of using a compound perovskite mold compound are the same as that of the above, the lattice constant of the unit lattice based on a simple perovskite structure is used for the lattice constants xB and $xF0$ in this case. In addition, the lattice constant of the compound perovskite mold compound itself is the integral multiple (usually a maximum of 5 about times) of the unit lattice.

[0075] By choosing the ferroelectric thin film and buffer thin film with which are satisfied of such conditions, in the formation temperature of a ferroelectric thin film, the misfit between the grid of a ferroelectric thin film and the grid of a buffer thin film can be used, and 2-dimensional compressive stress can be produced in a ferroelectric thin film side at formation temperature. Since 2-dimensional compressive stress has arisen at the time of film formation, the 2-dimensional tensile stress produced according to the difference of the coefficient of thermal expansion between Si substrates at the time of cooling is cancellable. For this reason, since it becomes possible to obtain the ferroelectric thin film which has the ferroelectric thin film or compressive stress of a non-stress condition by doubling conditions, a ferroelectric thin film with a big spontaneous polarization value is realizable.

[0076] If $mxF0/nxB$ becomes one or less in the above-mentioned formula, it will become impossible to cancel the tensile stress produced at the time of cooling, and the effectiveness of this invention will not be acquired. On the other hand, if $mxF0/nxB$ is too large, it will become difficult to carry out epitaxial growth of the ferroelectric thin film on a buffer thin film, and it will become difficult to make a ferroelectric thin film produce predetermined compressive stress.

[0077] For example, when BaTiO₃ is used as a ferroelectric thin film material using ZrO₂ later mentioned as a buffer thin film material, the lattice constant (xB) within the field of ZrO₂ (001) film formed on Si substrate at 600 degrees C is 0.519nm, and the lattice constant ($xF0$) of 600-degree C BaTiO₃ bulk material is 0.403nm. Therefore, a gap (misfit) of a lattice constant is set to $xF0/xB=0.776$, and when each of n and m is set to 1 in the above-mentioned formula, it does not satisfy the above-mentioned formula. However, a grid has consistency by each integral multiple (BaTiO₃4 grid and ZrO₂3 grid) in practice. That is, it is set to $m=4$ and $n=3$ then $1.612 / 1.557 = 1.035$ in the above-mentioned formula, and the above-mentioned formula is satisfied.

[0078] Hereafter, the oxide interlayer and electrode layer which are used as a buffer thin film are explained to a detail.

[0079] An oxide middle class zirconium dioxide system layer zirconium dioxide system layer uses as a principal component the zirconium dioxide (fully stabilized zirconia) which used the zirconium dioxide as the principal component, or was stabilized by rare earth elements (Sc and Y are included). By preparing this layer, exfoliation of the electrode layer prepared on it and a ferroelectric thin film can be prevented. Moreover, since this layer has good grid adjustment with a ferroelectric, a crystalline high ferroelectric thin film is obtained.

[0080] A zirconium dioxide and fully stabilized zirconia have the desirable thing of the presentation expressed with $Zr1-xRxO2-\delta$ (R is the rare earth elements containing Sc and Y). About x and δ , it mentions later. It is desirable that it is at least one sort chosen from Y, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er as R .

[0081] As for a zirconium dioxide system layer, it is desirable to have single crystal orientation. Since a grain boundary exists in the layer which has two or more crystal faces, this is because the epitaxial growth of the electrode layer on it or a ferroelectric thin film becomes impossible. When it is going to form the electrode layer and ferroelectric thin film of orientation (001), specifically a zirconium dioxide system layer It is desirable that it is ***** or monoclinic system single (001) orientation, or is cubic single (100) orientation. Moreover, when it is going to form the electrode layer of orientation (111), and the ferroelectric thin film of orientation (0001), it is desirable that a zirconium dioxide system layer is single (111) orientation, and even when it is any, it is more desirable that it is an epitaxial film. If such a good crystalline zirconium dioxide system layer can be formed, the disturbance of the physical quantity by the grain boundary etc.

will be lost, and a good electrode layer and a ferroelectric thin film will be obtained on a zirconium dioxide system layer.

[0082] When the laminating of the oxide interlayer ($Zr_{1-x}RxO_2-\delta$) is carried out to Si (100) substrate front face, as for such orientation relationship, it is desirable that they are $Zr_{1-x}RxO_2-\delta(001)//Si(100)$.

[0083] Moreover, when the laminating of the oxide interlayer ($Zr_{1-x}RxO_2-\delta$) is carried out to Si (111) substrate front face, as for such orientation relationship, it is desirable that they are $Zr_{1-x}RxO_2-\delta(111)//Si(111)$.

[0084] ZrO_2 It applies to a room temperature from an elevated temperature, and a cubic \rightarrow tetragonal \rightarrow monoclinic system and phase transition are produced. It is the fully stabilized zirconia which added rare earth elements in order to stabilize a cubic. It depends for the crystallinity of the $Zr_{1-x}RxO_2-\delta$ film on the range of x . x becomes ***** or a monoclinic system crystal in the presentation region which is less than 0.2 as reported to

Jpn.J.Appl.Phys.27(8) L1404-L1405 (1988). Until now, in 0.2 or more cubic fields, the epitaxial film of single orientation is obtained for x . However, although x is a cubic in the field exceeding 0.75, single orientation is not obtained but the crystal of orientation (111) mixes it, for example (100). On the other hand, in the field used as ***** or a monoclinic system, orientation sides other than what it is going to obtain mix, and the epitaxial film of single orientation is not obtained as stated also to J.Appl.Phys.58(6)2407-2409 (1985).

[0085] Therefore, in order to consider as cubic (100) single orientation, as for x , in $Zr_{1-x}RxO_2-\delta$, it is desirable that it is 0.2-0.75. The more desirable range of x in this case is 0.2-0.50. If a zirconium dioxide system layer is an epitaxial film, it will be easy to carry out epitaxial growth of the electrode layer and ferroelectric thin film which are formed on it. On the other hand, when considering as single (111) orientation using a substrate (111), x is good in 0.75 super-****. In addition, when x is 1, it becomes the rare earth oxide layer mentioned later.

[0086] In order for the rare earth elements which fully stabilized zirconia contains to make the lattice constant of the layer prepared on the lattice constant of Si substrate, and a zirconium dioxide system layer, and the lattice constant of a zirconium dioxide system layer match preferably, the class and addition are chosen. Although a lattice constant is changeable if x is changed with the class of rare earth elements fixed, the field of matching in modification of only x which can be adjusted is narrow. Here, if it changes to Y and Pr is used, it will be possible to enlarge a lattice constant and optimization of matching will become easy.

[0087] In addition, the zirconium dioxide which does not include an oxygen defect is a chemical formula ZrO_2 . Although expressed, with the class, amount, and valence of the rare earth elements which added the zirconium dioxide which added rare earth elements, the amount of oxygen changes and delta in $Zr_{1-x}RxO_2-\delta$ is usually set to 0-0.5.

[0088] In $Zr_{1-x}RxO_2-\delta$, as mentioned above, crystallinity did not become fitness, and good front-face nature was not obtained in the field whose x is less than 0.2, and especially the presentation region of a high grade where the ratio of Zr in the configuration element except oxygen exceeds 93-mol%, either. However, as a result of this invention persons' repeating examination, by applying the manufacture approach mentioned later showed the above-mentioned single orientation and that epitaxial growth became still more possible and a value also with good front-face nature was acquired. Since insulation resistance becomes high and leakage current becomes small, ZrO_2 film of a high grade is desirable when it needs an insulating property.

[0089] therefore, the ratio of Zr in the configuration element excluding the oxygen in a zirconium dioxide system layer when good crystallinity and front-face nature are obtained -- desirable -- 93mol% ** -- more -- desirable -- more than 95mol% -- further -- desirable -- more than 98mol% -- it is more than 99.5mol% most preferably. Oxygen and the configuration element except Zr are usually rare earth elements, P, etc. In addition, now, the upper limit of the ratio of Zr is about 99.99mol%. Moreover, with the current high grade-ized technique, since separation with ZrO_2 and HfO_2 is difficult, the purity of ZrO_2 has usually pointed out the purity in $Zr+Hf$. Therefore, although the purity of ZrO_2 in this specification is the value computed by having considered that Hf and Zr were these elements, since HfO_2 functions completely like ZrO_2 in

the zirconium dioxide system layer in this invention, it is satisfactory.

[0090] In addition, when forming an oxide interlayer, it is spread near the front face of the substrate with which the oxygen in an oxide interlayer consists of Si etc., near a substrate front face oxidizes shallowly (for example, about 5nm or less), and oxidizing zones, such as SiO₂, may be formed. Moreover, depending on the approach of membrane formation, Si oxide layer etc. may remain on the front face of substrates, such as Si, at the time of oxide interlayer formation.

[0091] As for a rare earth oxide system layer rare earth oxide system layer, it is desirable to consist of substantially rare earth oxides of Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu which contain at least one sort of Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er especially at least one sort. In addition, the ratio is arbitrary when using two or more sorts of rare earth elements.

[0092] A rare earth oxide system layer is not based on the plane orientation of a substrate, but shows orientation (111). That is, for example, it becomes cubic (111) orientation also with Si (100) substrate or Si (111) substrate. For this reason, it is suitable when forming the ferroelectric thin film which consists of YMnO₃ system ingredients.

[0093] Especially as a rare earth oxide system layer, 20Sc3 (111) layer is desirable. To the lattice constant of 0.3418nm of Sc 2O₃ (111), since array spacing of Mn in YMnO₃ (0001) stratification plane is 0.3540nm, both do lattice matching of it and the compressive stress by misfit generates it at the time of YMnO₃ (0001) stratification.

[0094] However, since a rare earth oxide system layer becomes with orientation (001) in the case of the laminated structure in which the rare earth oxide system layer was formed on the zirconium dioxide system layer of orientation (001), it is suitable for formation of the ferroelectric thin film which consists of perovskite die materials or tungsten bronze die materials in this case. When the fully stabilized zirconia described above as the oxide middle class is used, a hysteresis is seen by the C-V property and it is inferior to the ZrO₂ high-grade film in this point. In this case, the hysteresis of a C-V property can be abolished by carrying out the laminating of the rare earth oxide system layer on a zirconium dioxide system layer. Moreover, matching of the lattice matching between ferroelectric thin films becomes better by carrying out the laminating of the rare earth oxide system layer. When the laminating of the rare earth oxide system layer is carried out, element distribution may be the uniform film and a zirconium dioxide system layer may be inclination structure film from which a presentation changes in the direction of thickness. When considering as the inclination structure film, while applying to a rare earth oxide system layer side from a substrate side and increasing gradually or gradually the rare-earth-elements content in a zirconium dioxide system layer, Zr content is decreased gradually or gradually. By considering as such inclination structure film, it becomes easy for the misfit of the grid between a zirconium dioxide system layer and a rare earth oxide system layer to become small, or to stop existing, and to use a rare earth oxide system layer as the epitaxial film of high crystallinity. As for the rare earth elements added in a rare earth oxide system layer, in the case of such a laminated structure, it is desirable to use the same thing as the rare earth elements added in a zirconium dioxide system layer.

[0095] An additive may be introduced into a zirconium dioxide system layer and a rare earth oxide system layer for a property improvement. For example, if alkaline earth elements, such as calcium and Mg, are doped in these layers, membranous pinholes can decrease in number and leak can be controlled. Moreover, aluminum and Si are effective in raising membranous resistivity. Furthermore, transition-metals elements, such as Mn, Fe, Co, and nickel, can form [be / it / under / film / setting] the level (trap level) by the impurity, and conductive control is attained by using this level.

[0096] A perovskite substrate layer perovskite substrate layer consists of perovskite mold compounds of the ABO₃ mold described in explanation of a ferroelectric thin film. A perovskite substrate layer is prepared if needed, in order to raise the crystallinity of the ferroelectric thin film which consists of a perovskite mold compound or a tungsten bronze mold compound. The component of a perovskite substrate layer is BaTiO₃, SrTiO₃, or these solid solutions preferably, and is BaTiO₃ more preferably. A perovskite substrate layer consists of compounds with which the grid adjustment between a zirconium dioxide system layer or a rare earth oxide system layer

is good, and differs from a ferroelectric thin film component.

[0097] For example, although it is difficult to obtain the ferroelectric thin film which has the desirable crystal orientation mentioned above when forming the ferroelectric thin film which consists of rare earth content lead titanate mentioned above in contact with a zirconium dioxide system layer or a rare earth oxide system layer, the crystal orientation made into the purpose is realizable by forming the ferroelectric thin film of rare earth content lead titanate through the perovskite substrate layer which consists of BaTiO₃ grade.

[0098] Moreover, although it is difficult to obtain the electrode layer of tetragonal (001) orientation which is mentioned later, or cubic (100) orientation when forming the electrode layer mentioned later in contact with a zirconium dioxide system layer or a rare earth oxide system layer, the crystal orientation made into the purpose is realizable by forming an electrode layer through the perovskite substrate layer which consists of BaTiO₃ grade.

[0099] It is desirable that the c-th page carries out orientation to single (001) orientation, i.e., a substrate front face, and parallel individually when it is ******, and when it is a cubic, it is desirable that the a-th page carries out orientation to single (100) orientation, i.e., a substrate front face, and parallel individually, and even when it is any, it is more desirable [a perovskite substrate layer] that it is an epitaxial film.

[0100] And as for the orientation relationship of a zirconium dioxide system layer and a perovskite substrate layer, it is desirable that they are perovskite (001)//Zr_{1-x}R_xO₂-delta(001)//Si (100) and perovskite [100] / /Zr_{1-x}R_xO₂-delta[100]]// Si [010]. In addition, although this is the case where each class is ******, even when each class is a cubic, it is the same at the point that it is desirable that shafts are parallel in a film surface.

[0101] As a metal which constitutes an electrode layer electrode layer, the metal simple substance or alloy containing at least one sort of Au, Pt, Ir, Os, Re, Pd, Rh, and Ru is desirable. As conductive ingredients other than a metal, a conductive oxide is desirable and the ingredient which contains the following conductive oxides especially is desirable.

[0102] NaCl mold oxide: TiO, VO, NbO, RO 1-x (R: here, one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<1), LiVO₂ grade.

[0103] Spinel mold oxide: LiTi 2O₄, LiM_xTi_{2-x}O₄ (here, it is M=Li, Cr [aluminum and Cr], and 0<x<2), Li_{1-x}M_xTi 2O₄ (being here M=Mg, Mn, 0<x<1), LiV₂O₄, Fe₃O₄, etc.

[0104] Perovskite mold oxide: ReO₃, WO₃, M_xReO₃ (here) M metal, 0<x<0.5, M_xWO₃ (here, it is M= metal and 0<x<0.5), A₂P₈W₃₂O₁₁₂ (here) A=K, Rb and Tl, and NaxTayW_{1-y}O₃ (here, it is 0<=x<1 and 0<y<1) and RNbO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), Na_{1-x}SrxNbO₃ (here) 0<=x<=1, RTiO₃ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), Can+1TinO_{3n+1-y} (here) n= -- 2, 3, ..., y>0, CaVO₃ and SrVO₃, and R_{1-x}SrxVO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, R_{1-x}BaxVO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, Sr_{n+1}V_nO_{3n+1-y} (here) n= 1, and 2 and 3, y>0, and Ba_{n+1}V_nO_{3n+1-y} (here) n= 1, and 2 and 3, y>0, and R₄BaCu₅O_{13-y} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=y, R₅Sr₂Cu₆O₁₅ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), R₂SrCu₂O_{6.2} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), R_{1-x}SrxVO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), CaCrO₃, SrCrO₃, RMnO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), R_{1-x}SrxMnO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, R_{1-x}BaxMnO₃ (here) R: Rare earth [one or more kinds of] (Sc and Y are included), 0<=x<=1, and calcium_{1-x}R_xMnO_{3-y} (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, 0<=y, CaFeO₃, SrFeO₃, BaFeO₃, SrCoO₃, BaCoO₃, RCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), R_{1-x}SrxCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, R_{1-x}BaxCoO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, RNiO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), RCuO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), RNbO₃ (here) R: -- one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), and Nb₁₂--O₂₉, CaRuO₃, and calcium_{1-x}R_xRu_{1-y}MnyO₃ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), 0<=x<=1, 0<=y<=1, SrRuO₃, calcium_{1-x}MgxRuO₃ (here) 0<=x<=1 and calcium_{1-x}SrxRuO₃ (here, it is 0<x<1), BaRuO₃, and calcium₁₋

$x\text{Ba}_x\text{RuO}_3$ (here) $0 < x \leq 1$, $\text{RuO} (\text{Ba}, \text{Sr})_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ (here) $0 < x \leq 1$, $\text{RuO} (\text{R}, \text{Na})_3$ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), $\text{RhO} (\text{R}, \text{M})_3$ (here) R: One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), M=calcium, Sr, Ba, SrIrO_3 and BaPbO_3 , $\text{PbO}(\text{Ba}, \text{Sr})_{3-y}$ (here) $0 \leq y \leq 1$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (here, it is $0 < x \leq 1$), $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (here) $0 < x \leq 1$, $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y \leq 1$), $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Bi})_{3-y}$ (here) $0 \leq y \leq 1$, $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y \leq 1$), $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})_{3-y}$ (here, it is $0 \leq y \leq 1$), MMoO_3 (here, they are M=calcium, and Sr and Ba), TiO_{3-x} (being here $0 \leq x$) (Ba, calcium, Sr), etc.

[0105] Stratified perovskite mold oxide (K_2NiF_4 mold is included): Rn+1NinO_{3n+1} (here) It is one or more kinds, the integer of $n=1-5$, and Rn+1CunO_{3n+1} (here) among R:Ba, Sr, and rare earth (Sc and Y are included). the inside of R:Ba, Sr, and rare earth (Sc and Y are included) -- one or more kinds and n= -- the integer of 1-5, Sr_2RuO_4 , Sr_2RhO_4 , Ba_2RuO_4 , Ba_2RhO_4 , etc.

[0106] Pyrochlore mold oxide: $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_{7-y}$ (R: here, one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq y \leq 1$), $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-y}$ (here) $0 \leq y \leq 1$, $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ (R: here, one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $0 \leq y \leq 1$), $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ (here) They are one or more kinds, $0 \leq y \leq 1$, and $\text{Bi}_{2-x}\text{PbxPt}_{2-x}\text{RuxO}_{7-y}$ (here) among R:Ti, Pb and Bi, and rare earth (Sc and Y are included). $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$, $\text{Pb}_2(\text{Ru}, \text{Pb})_{O7-y}$ (here) $0 \leq y \leq 1$, $\text{R}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-y}$ (here, it is one or more kinds and $0 \leq y \leq 1$ among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included)), $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{O}_{7-y}$ (here) They are one or more kinds, $0 \leq y \leq 1$, and $\text{R}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-y}$ (here) among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included). They are one or more kinds, $0 \leq y \leq 1$, and $\text{R}_2\text{Os}_2\text{O}_{7-y}$ (here) among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included). They are one or more kinds, $0 \leq y \leq 1$, and $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ (here) among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included). They are one or more kinds, $0 \leq y \leq 1$, and $\text{R}_2\text{Pt}_2\text{O}_{7-y}$ (here, it is one or more kinds and $0 \leq y \leq 1$ among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included)), etc. among R:Ti, Pb, Bi and Cd, and rare earth (Sc and Y are included).

[0107] Other oxides: $\text{R}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ (here, R: one or more kinds of rare earth (Sc and Y are included)), $\text{R}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ (here) R : One or more kinds of rare earth (Sc and Y are included), $\text{Bi}_3\text{Ru}_{3\text{O}_{11}}$, V_2O_3 , Ti_2O_3 , Rh_2O_3 , VO_2 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Mo_2O_5 , WO_2 , Re_2O_7 , RuO_2 , RhO_2 , OsO_2 , IrO_2 , PtO_2 and PdO_2 , V_3O_5 , VnO_{2n-1} (integer of $n=4$ to 9), SnO_{2-x} (here) $0 \leq x \leq 1$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, O (M, Mo) (here, they are M=Na, and K, Rb and Tl), MonO_{3n-1} ($n=4, 8, 9, 10$), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ (being here $x \leq 0.1$), etc. The oxide containing In.

[0108] The oxide or the conductive perovskite oxide which contains In especially among these is desirable. In ZnO_3 , In_2O_3 (Sn dope), RCoO_3 , RMnO_3 and RNiO_3 , R_2CuO_4 , $\text{CoO} (\text{R}, \text{Sr})_3$, $\text{RuO} (\text{R}, \text{Sr, calcium})_3$, $\text{RuO} (\text{R}, \text{Sr})_3$, SrRuO_3 , $\text{MnO} (\text{R}, \text{Sr})_3$ (rare earth with which R contains Y and Sc), especially And those related compounds are desirable.

[0109] (001) It is desirable that an electrode layer is tetragonal (001) single orientation when it is going to form the ferroelectric thin-film of orientation, or it is cubic (100) single orientation, and when it is going to form the ferroelectric thin film of hexagonal (0001) orientation, as for an electrode layer, it is desirable that it is single (111) orientation, and even when it is any, it is more desirable [an electrode layer] that it is an epitaxial film.

[0110] When it is going to form the electrode layer of tetragonal (001) orientation or cubic (100) orientation, as for an oxide interlayer, it is desirable that it is orientation (001), and when it is going to form the electrode layer of orientation (111), as for an oxide interlayer, it is desirable that it is orientation (111). However, when an electrode layer consists of metals, the electrode layer of orientation (111) can be formed on the buffer thin film of orientation (001). When an electrode layer consists of metals, in order to make an electrode layer into orientation certainly (001), it is desirable to prepare the above-mentioned perovskite substrate layer.

[0111] As for the crystallographic-axis orientation relationship between Si single crystal substrate, an electrode layer, and a ferroelectric thin film, it is desirable that they are perovskite, or tungsten bronze [100]// electrode layer [100]//Si [010]. Moreover, as for field orientation relationship, it is desirable that they are perovskite, or tungsten bronze (001)// electrode layer (001)// Si (100). In addition, although this is the case where an electrode layer is ******, even when an electrode layer is a cubic, it is the same at the point that it is desirable that shafts are parallel in a film surface.

[0112] As for the specific resistance of an electrode layer, it is desirable that they are 10^{-7} -

10-20hmcm. Moreover, the electrode layer may consist of superconducting materials.

[0113] As the substrate above-mentioned was carried out, it is desirable to use what has Si (100) side or Si (111) side on a front face as an Si single crystal substrate.

[0114] In order that each class and the electrode layer which constitute, the crystallinity, the front-face nature, and the thickness buffer thin film, i.e., the oxide interlayer, of each class, may raise the crystallinity of the layer formed on it, its crystallinity is good and it is desirable that a front face is flat at a molecular level. Moreover, also as for a ferroelectric thin film, it is desirable that a front face is flat by the above-mentioned reason at high crystallinity.

[0115] The crystallinity of each class can be evaluated by the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction), and the pattern of the image by RHEED. Moreover, the streak nature of a RHEED image and the surface roughness (ten-point average of roughness height) measured by AFM can estimate front-face nature.

[0116] As for a ferroelectric thin film, an electrode layer, and the oxide middle class, it is desirable to have the crystallinity of extent from which the half-value width of the rocking curve of reflection of the field by the X diffraction (002) becomes 1.50 degrees or less. Moreover, 2nm or less of surface roughness Rz (ten-point average of roughness height, criteria die length of 500nm) measured by AFM is 0.60nm or less more preferably, it is [at an oxide interlayer] 10nm or less preferably in an electrode layer, and is 0.60nm or less preferably 2nm or less in a ferroelectric thin film. In addition, the front face of each class is desirable and, as for such surface roughness, it is more preferably desirable to have realized in 95% or more of field still more preferably 90% or more 80% or more. The above-mentioned surface roughness is a value which measures ten or more places of the arbitration distributed over the average over the with a 10cm area [or more 2] field, when each class is formed over the whole substrate surface. In this specification, when ten or more places are measured as mentioned above as Rz is 2nm or less at 80% or more on the front face of a thin film, it means that Rz is 2nm or less in 80% or more of the part. In addition, surface roughness Rz is JIS. B It is specified to 0610.

[0117] Although there are not half-value width of a rocking curve and especially a lower limit of Rz, and it is so desirable that it is small, now, generally, about 0.7 degrees especially of lower limits of about 0.4 degrees and Above Rz of the lower limit of the half-value width of a rocking curve are about 0.10nm.

[0118] A RHEED image is a streak, and moreover, when sharp, the crystallinity of each class and surface surface smoothness will be excellent.

[0119] Generally, although the thickness of an electrode layer is about 50-500nm preferably, it is desirable that it is thin to extent by which crystallinity and front-face nature are not spoiled.

[0120] Generally, although an oxide interlayer's thickness is 10-50nm more preferably, it is preferably desirable that it is thin to extent which does not spoil crystallinity and front-face nature 5-500nm. Moreover, as for the thickness in the case of using an oxide interlayer as an insulating layer, it is desirable that it is about 50-500nm. In addition, when considering an oxide interlayer as a multilayer configuration, as for the thickness of each class, it is desirable that it is 0.5nm or more, and, as for the whole oxide interlayer's thickness, considering as the above-mentioned range is desirable.

[0121] Although what is necessary is just the approach of forming, especially the formation approach of the manufacture approach ferroelectric thin film, an oxide interlayer, and an electrode layer not being limited, but using these as the single orientation film or an epitaxial film on Si substrate, it is desirable to use preferably vacuum deposition and the vacuum deposition currently especially indicated by Japanese Patent Application No. No. 219850 [seven to], Japanese Patent Application No. No. 240607 [seven to], Japanese Patent Application No. No. 186625 [eight to], etc.

[0122] Hereafter, the case where rare-earth-elements content lead titanate is used for a ferroelectric thin film is explained as an example of the manufacture approach.

[0123] In enforcing the manufacture approach of formation ***** of a ferroelectric thin film, it is desirable to use vacuum evaporation equipment 1 as shown in drawing 6 . Here, although the PGT thin film which is the presentation which added Gd is mentioned as an example and explained to PbTiO₃, the thin film which consists of other rare earth content lead titanate

system ferroelectric ingredients can be manufactured similarly.

[0124] Vacuum evaporation equipment 1 has vacuum tub 1a in which vacuum pump P was prepared, and the holder 3 which holds a substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum tub 1a. It connects with the motor 5 through the revolving shaft 4, and can rotate by this motor 5, and this holder 3 can rotate a substrate 2 now in that field. The above-mentioned holder 3 builds in the heater 6 which heats a substrate 2.

[0125] Vacuum evaporation equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7, and, as for the oxidizing gas feed hopper 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned holder 3 is arranged immediately caudad. As for a oxidizing gas, the partial pressure is made high with about two substrate by this. Below, the PbO evaporator 9, the TiO_x evaporator 10, and the rare-earth-elements evaporator 11 are arranged at the pan of a holder 3. The energy supplying devices (an electron ray generator, resistance heating equipment, etc.) for supplying the energy for evaporation other than each evaporation source are arranged at each [these] evaporator.

[0126] Although the reason using an oxide (PbO) as a lead evaporation source is re-evaporated if Pb is used for an evaporation source and cannot adhere to a substrate front face easily on a hot substrate since the vapor pressure of Pb is high, it is because deposit efficiency will increase if PbO is used, and is because the reason using TiO_x has high deposit efficiency similarly. When Ti is used instead of TiO_x, in order that Ti may tend to oxidize rather than PbO, since oxygen is taken by Ti, PbO serves as Pb and this re-evaporates it, it is not desirable.

[0127] x [in addition,] in TiO_x -- desirable -- $1 <= x < 1.9$ -- more -- desirable -- $1 <= x < 1.8$ -- further -- desirable -- $1.5 <= x < 1.75$ -- it is $1.66 <= x < 1.75$ especially preferably. If such TiO_x adds heat energy, it will fuse within a vacuum tub and the stable vapor rate will be obtained. On the other hand, since the vapor rate which the pressure fluctuation in a vacuum tub became large, and was stabilized in order to change to TiO_x, emitting oxygen within a vacuum tub if heat energy is added is not obtained, presentation control is impossible for TiO₂.

[0128] First, a substrate is set to the above-mentioned holder. Although various kinds of things mentioned above can be used for a substrate ingredient, among these, Si single crystal substrate is desirable. It is desirable to use especially the field (100) of Si single crystal so that it may become a substrate front face. Moreover, it is also desirable to use as a substrate the single crystal plate in which the above mentioned zirconium dioxide system layer, the rare earth oxide system layer, the perovskite substrate layer, the electrode layer, etc. were formed.

[0129] By this manufacture approach, a homogeneous ferroelectric thin film can be formed on a large area substrate, for example, a substrate with 10cm two or more area. Thereby, the electron device and record medium which have a ferroelectric thin film can be made very cheap compared with the former. In addition, although there is especially no upper limit of the area of a substrate, in the present condition, it is about [400cm] two. Although the present semi-conductor process has 2-8 inches Si wafer and a thing especially in use using a 6 inch type wafer, by this approach, it can respond to this. Moreover, it is possible not the whole wafer surface but to choose with a mask etc. partially and to form a ferroelectric thin film.

[0130] Next, the ferroelectric thin film is formed by heating a substrate in a vacuum and supplying PbO, TiO_x and Gd, and a oxidizing gas to a substrate front face.

[0131] As for especially whenever [stoving temperature], it is desirable to consider as 550-650 degrees C 500-700 degrees C. A crystalline high ferroelectric thin film is it hard to be obtained to be less than 500 degrees C. If it exceeds 700 degrees C, Si of a lead steam and a substrate etc. will react and the crystalline lead system ferroelectric film will be hard to be obtained.

Moreover, also when forming a ferroelectric thin film on electrode layers, such as Pt, a reaction with Pt will arise.

[0132] As the above-mentioned oxidizing quality gas, although oxygen, ozone, atom-like oxygen, NO₂, radical oxygen, etc. can be used, it is desirable to consider as the oxygen which radical-ized the great portion of oxidizing quality the great portion of [a part or].

[0133] Here, the case where the radical oxygen by the source of ECR oxygen is used is explained.

[0134] Most supplies the radical-ized oxygen gas continuously in a vacuum deposition tub from the source of ECR oxygen, exhausting the inside of a vacuum tub continuously with a vacuum

pump. As for oxygen tension [/ near the substrate], it is desirable that they are 10⁻³ – 10⁻¹Torr extent. The upper limit of oxygen tension was set to 10⁻¹Torr for keeping the vapor rate constant, without degrading the metal in the evaporation source in a vacuum tub. It faces introducing oxygen gas into a vacuum deposition tub, and gas is injected from the near on the surface of a substrate, it can be good to build the ambient atmosphere of high oxygen tension only near the substrate, and, thereby, the reaction on a substrate can be promoted more in the small amount of gas installation. Since the inside of a vacuum tub is continuously exhausted at this time, almost all the parts of a vacuum tub have a low pressure of 10⁻⁴ – 10⁻⁶Torr. The amount of supply of oxygen gas is a part for 5–25 cc/preferably by 2–50 cc/. Since the optimal amount of supply of oxygen gas is decided by the volume of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and others, it calculates the suitable amount of supply beforehand.

[0135] With an electron beam etc., each evaporation source is heated, is evaporated, and is supplied to a substrate. A membrane formation rate is 0.100 – 0.500 nm/s more preferably 0.05 to 1.00 nm/s. If a membrane formation rate is too slow, it will become difficult to keep a membrane formation rate constant, and the film will tend to become heterogeneity. On the other hand, if a membrane formation rate is too quick, the crystallinity of the thin film formed is bad and irregularity will arise on a front face.

[0136] What is necessary is just to supply them on a substrate with the vapor rate of the ratio corresponding to the presentation ratio made into the purpose, since TiO_x and Gd are incorporated by the PGT crystal as which it supplied and with which the whole quantity grows on a substrate mostly. However, since vapor pressure is high, a lifting and the control to like are difficult for PbO in a presentation gap. With the ferroelectric ingredient of a lead system, there is no presentation gap and the thin film more near a single crystal is not obtained until now. In this invention, this property of PbO is used conversely and the supply quantitative ratio to the substrate from a PbO evaporation source is made superfluous to the ratio in the PGT film crystal formed. the relation between atomic ratio Pb/Ti=E (Pb/Ti) of Pb and Ti to which the degree of overage is supplied from an evaporation source, and atomic ratio Pb/Ti=F (Pb/Ti) of Pb and Ti in the presentation of the ferroelectric thin film with which it was formed -- E (Pb/Ti)/F(Pb/Ti)=1.5–3.5 -- they are E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti)=1.7–2.5 and the thing more preferably set to E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti)=1.9–2.3 preferably. PbO which is not included in superfluous PbO or a superfluous perovskite structure will be re-evaporated on a substrate front face, and only the PGT film of a perovskite structure will grow on a substrate. If E (Pb/Ti)/F (Pb/Ti) is too small, it becomes difficult to fully supply Pb into the film, and the ratio of (Pb+R)/Ti in the film will become low too much, and will not serve as a crystalline high perovskite structure. On the other hand, if E (Pb/Ti)/F (Pb/Ti) is too large, the ratio of (Pb+R)/Ti in the film will become large too much, other Pb rich phases will appear besides a perovskite phase, and perovskite single phase structure will no longer be acquired.

[0137] As explained above, by raising deposit efficiency, using PbO and TiO_x as an evaporation source, and oxidizing powerfully by radical oxygen, and setting substrate temperature as the predetermined range, the excess and deficiency of Pb twist and the PGT crystal of stoichiometry grows in self align on a substrate mostly. This approach is an epoch-making method of manufacturing the lead system perovskite crystal thin film of stoichiometry, and a crystalline, very high ferroelectric thin film is obtained.

[0138] When forming membranes on the front face of the substrate which is the diameter of 2 inches when membrane formation area is 10cm about [2 or more] for example, oxidation reaction can be promoted throughout a membrane formation field by rotating a substrate, as shown in drawing 6 , and supplying a oxidizing gas uniformly throughout a substrate front face. Thereby, moreover, formation of the homogeneous film is attained by the large area. As for the rotational frequency of a substrate, at this time, it is desirable that they are ten or more rpm. If a rotational frequency is low, it will be easy to produce distribution of thickness in a substrate side. Although there is especially no upper limit of the rotational frequency of a substrate, it usually becomes device top 120rpm extent of vacuum devices.

[0139] As mentioned above, although the detail of the manufacture approach of a ferroelectric thin film was explained, since especially this manufacture approach can be enforced in the

comparison with the conventional vacuum evaporation technique, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area.

[0140] Even if it furthermore uses MBE equipment in this approach, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0141] Although how to manufacture the thin film of a rare-earth-elements addition lead titanate system was described above, this approach can be applied to PT system ingredient which does not add rare earth elements, a PZT system ingredient, etc., and the same effectiveness is acquired also by these cases. Moreover, it is applicable also to Bi system oxide thin film. Also in Bi system oxide thin film, although presentation control was inadequate in the vacuum until now since the vapor pressure of Bi was high, it is checking that it can manufacture similarly by changing a PbO evaporation source to 2O₃Bi evaporation source in this approach. Also in Bi system, Bi is incorporated by the crystal in self align without excess and deficiency, and the ferroelectric thin film crystal of stoichiometry is obtained.

[0142] When using an Si substrate surface-preparation Si single crystal substrate, it is desirable to perform surface preparation to a substrate before formation of a buffer thin film. Below, the need for surface treatment is explained.

[0143] Generally the surface structure in the number atomic layer on the front face of a crystal differs from the atomic arrangement structure of the imagination front face considered when the crystal structure of bulk (big three dimension crystal) is cut. This is because the situation around the atom which appeared in the front face when the crystal of one side stopped there not being tends to change and it is going to be in the lower stable condition of energy corresponding to this. The case where it stops at relaxation of an atomic location, and recombination of an atom mainly arise, and the structural change may form rearrangement structure. The former exists on almost all the crystal front face. Generally the latter forms a superstructure in a front face. This is called mxn structure, when setting magnitude of the unit vector of the surface structure of bulk to a and b and the superstructure of the magnitude of ma and nb arises.

[0144] In order to carry out epitaxial growth of the oxide thin film on Si substrate, the structure of Si substrate front face is stable, and the role which Si substrate front face reports that the crystal structure information is to the oxide thin film to grow up must be played. Since the atomic arrangement structure considered when the bulk crystal structure is cut is 1x1 structure, the surface structure of the substrate for carrying out epitaxial growth of the oxide thin film needs to be 1x1 stable structure.

[0145] However, since the front face of defecated Si (100) serves as 1x2 or 2x1 structure so that it may mention later, and the front face of Si (111) becomes complicated supramolecular structure with the big unit mesh of 7x7 or 2x8 structure, it is not desirable.

[0146] Moreover, these defecated Si front faces are rich in reactivity, the residual gas especially hydrocarbon, and reaction in a vacuum are caused, by forming SiC in a front face, a substrate front face is polluted especially with the temperature (700 degrees C or more) which carries out epitaxial formation of the oxide thin film, and a surface crystal is confused at it. Therefore, on the occasion of formation of an oxide thin film, it is necessary to protect Si front face which was rich in reactivity.

[0147] Since it is such, it is desirable to perform surface treatment to Si single crystal substrate by the following approaches.

[0148] By this approach, it sets to the holder which shows Si single crystal substrate with which the front face was defecated first to drawing 6, and arranges in a vacuum tub, and it heats, introducing a oxidizing gas, and Si oxide layer is formed in a substrate front face. Air may be used although the thing same as a oxidizing gas as the case of the above-mentioned ferroelectric thin film can be used. Si oxide layer is for protecting a substrate front face from a rearrangement, contamination, etc. As for Si oxide layer thickness, it is desirable to be referred to as about 0.2–10nm. It is because protection of Si front face becomes imperfect for thickness to be less than 0.2nm. The reason for having set the upper limit to 10nm is mentioned later.

[0149] Grade maintenance is carried out for 0 – 10 minutes, and the above-mentioned heating is

carried out to the temperature of 300–700 degrees C. At this time, a programming rate is carried out in about 30–70 degrees C/minute. Temperature is too high, or if a programming rate is too quick, formation of Si oxide layer will become inadequate, and conversely, temperature will be too low, or if the holding time is too long, Si oxide layer will become thick too much.

[0150] When using oxygen as a oxidizing gas, as for installation of a oxidizing gas, it is desirable that make the inside of a vacuum tub into the vacuum of 1×10^{-7} – 1×10^{-4} Torr extent at the beginning, and the oxygen tension in the ambient atmosphere near the substrate carries out by [as being set to 1×10^{-4} – 1×10^{-1} Torr] at least by installation of a oxidizing gas.

[0151] It heats in a vacuum after the above-mentioned process. Since Si crystal on the front face of a substrate is protected by Si oxide layer, it reacts with the hydrocarbon which is residual gas, and contamination of SiC being formed does not generate it. As for especially whenever [stoving temperature], it is desirable to consider as 700–1100 degrees C 600–1200 degrees C. 1x1 structure is not acquired on Si single crystal substrate front face as it is less than 600 degrees C. If it exceeds 1200 degrees C, protection of Si crystal by Si oxide layer becomes less enough, and the crystallinity of Si single crystal substrate will be confused.

[0152] Subsequently, Zr and a oxidizing gas and Zr, rare earth elements (Sc and Y are included), and a oxidizing gas are supplied to a substrate front face. In this process, metals, such as Zr, will return and remove Si oxide layer formed at the last process. The surface structure of 1x1 is formed in Si crystal front face exposed to coincidence of Zr and oxygen or Zr, rare earth elements, and oxygen.

[0153] The pattern of the image by RHEED can investigate a surface structure. For example, in the case of the surface structure of 1x1 which is desirable structure, the direction of electron ray incidence serves as a perfect streak pattern of the 1 time period C1 as shown in drawing 7 (a) by [110], and serves as the pattern completely same as for [1–10] in the direction of incidence. On the other hand, Si single crystal clean surface serves as a surface structure in which it is 1x2 or 2x1 in the case of a field (100), or 1x2 and 2x1 are intermingled. In such a case, the pattern of RHEED is the direction of incidence of an electron ray [110], either of [1–10], or both, and turns into a pattern with the 1 time period C1 as shown in drawing 7 (b), and 2 double periods C2. In the surface structure of 1x1, it sees by the pattern of Above RHEED, and the directions of incidence are both [110] and [1–10], and 2 double periods C2 are not seen.

[0154] In addition, Si (100) clean surface may also show 1x1 structure, and our experiment was also observed several times. However, the conditions which show 1x1 are indefinite, and it is impossible in the present condition to obtain 1x1 with sufficient repeatability in respect of Si clarification to stability. 1x2, 2x1, and 1x1 — even if it is the case of which structure, it is easy to be polluted with an elevated temperature among a vacuum, Si clarification side reacts with the hydrocarbon contained especially in residual gas, and SiC forms it — having — the crystal on the front face of a substrate — turbulence — being easy .

[0155] As for Zr or Zr, and rare earth elements, it is desirable that the thickness when vapor-depositing these in an oxidizing atmosphere and forming the oxide film supplies 0.3–10nm so that it may be especially set to about 3–7nm. The display of such the amount of supply is hereafter called amount of supply in oxide conversion. When effectiveness of reduction of Si oxide of the amount of supply in oxide conversion in less than 0.3nm cannot fully demonstrate but exceeds 10nm, it becomes easy to generate the irregularity of atomic level on a front face, and the array of a surface crystal may be no longer 1x1 structure by irregularity. The reason for having set the desirable value of the upper limit of the above-mentioned Si oxide layer thickness to 10nm is that possibility that it becomes impossible to fully return Si oxide layer will come out even if it supplies a metal as mentioned above if it exceeds 10nm.

[0156] When using oxygen as a oxidizing gas, it is desirable to supply about 2–50cc /a minute. Since the optimal amount of supply of a oxidizing gas is decided by the volume of a vacuum tub, and the factor of a pumping speed and others, it calculates the optimal amount of supply beforehand.

[0157] As for a zirconium dioxide system layer, it is desirable among the formation approach buffer thin films of a zirconium dioxide system layer and a rare earth oxide system layer to form by the approach which these people already proposed in Japanese Patent Application No. No.

93024 [seven to].

[0158] In formation of a zirconium dioxide system layer, a substrate is heated first. As for whenever [stoving temperature / at the time of membrane formation], it is desirable that it is 400 degrees C or more because of crystallization of a zirconium dioxide, and if it is 750 degrees C or more, in order to obtain the film excellent in crystallinity and to obtain especially the surface surface smoothness of a molecular level, it is desirable that it is 850 degrees C or more. In addition, the upper limit of whenever [stoving temperature / of a single crystal substrate] is about 1300 degrees C.

[0159] Subsequently, while heating Zr, evaporating it with an electron beam etc. and supplying a substrate front face, rare earth elements are supplied to a substrate front face oxidizing quality gas and if needed, and a zirconium dioxide system thin film is formed. A membrane formation rate is more preferably made into 0.100 – 0.500 nm/s 0.05 to 1.00 nm/s. If a membrane formation rate is too slow, it will become difficult to keep a membrane formation rate constant, on the other hand, if a membrane formation rate is too quick, the crystallinity of the thin film formed will worsen and irregularity will arise on a front face.

[0160] In addition, about various conditions, such as oxygen tension the class of oxidizing gas, its amount of supply, and near the substrate, and rotation of a substrate, it is the same as that of the case of the above-mentioned ferroelectric thin film formation.

[0161] What is necessary is to use only rare earth elements as an evaporation source, when carrying out the laminating of the rare earth oxide system layer on a zirconium dioxide system layer. The introductory conditions of the oxidizing quality gas at this time, the temperature conditions of a substrate, etc. are good like the case of a zirconium dioxide system layer then. When using the same rare earth elements in both thin films, when a zirconium dioxide system layer is formed in predetermined thickness, supply of Zr can be suspended, and a rare earth oxide system layer can be continuously formed by supplying only a rare earth metal succeedingly. Moreover, what is necessary is to reduce the amount of supply of Zr gradually and just to shift to formation of a rare earth oxide system layer as zero finally, in making a zirconium dioxide system thin film into inclination structure.

[0162] The case where BaTiO₃ film is formed as a formation approach perovskite substrate layer of a perovskite substrate layer is explained.

[0163] Ba and Ti are supplied to a substrate front face, continuing heating and installation of a oxidizing gas, after forming a zirconium dioxide system layer or a rare earth oxide system layer. As for the amount of supply, it is desirable to make it set to Ba:Ti=1:1. The temperature of the vacuum evaporationo substrate at the time of membrane formation and the Ba/Ti supply quantitative ratio in early stages of membrane formation affect the stacking tendency of BaTiO₃ film. The orientation relationship of BaTiO₃ film, a zirconium dioxide system layer (Zr_{1-x}R_xO₂-delta), and Si (100) substrate The desirable relation mentioned above, i.e., BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO₂-delta(001)//Si, (100) And in order to make it set to BaTiO₃ [100]//Zr_{1-x}R_xO₂-delta [100]// Si [010], whenever [stoving temperature / at the time of BaTiO₃ membrane formation] has preferably desirable 900–1200 degrees C 800–1300 degrees C. Moreover, it is desirable 1–0, and for the Ba/Ti supply quantitative ratio in early stages of growth to set to 1–0.8 preferably. That is, it is desirable to *** to overTi in early stages of growth. In addition, it is shown that you may be supply of only Ti in early stages of growth as a Ba/Ti supply quantitative ratio is 0. If whenever [stoving temperature] is too high, counter diffusion will arise in a thin film layered product, and crystallinity will fall. On the other hand, if whenever [stoving temperature] is too low or the Ba/Ti ratio in early stages of growth is not suitable, it will become the orientation instead of orientation (110) which BaTiO₃ film formed makes the purpose (001), or (001) an orientation (110) crystal will be intermingled on orientation BaTiO₃ film. In early stages of growth, supplied Ba reacts with the zirconium dioxide system layer of a substrate, and BaTiO₃ which has the target orientation is hard to be obtained. Suppose that Ti is superfluous in early stages of growth for avoiding the reaction of Ba and a zirconium dioxide. In addition, thickness is within the limits which is about 1nm or less the early stages here of growth.

[0164] About various conditions, such as oxygen tension the membrane formation rate at the time of the perovskite substrate stratification, the class of oxidizing gas, its amount of supply,

and near the substrate, and rotation of a substrate, it is the same as that of the case of the above-mentioned zirconium dioxide system stratification.

[0165] As well as the case of the above-mentioned ferroelectric thin film since it can enforce the above-mentioned formation approach of a zirconium dioxide system layer, a rare earth oxide system layer, and a perovskite substrate layer especially in the comparison with the conventional vacuum evaporation technique, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area. Even if it uses MBE equipment in the above-mentioned approach, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0166] When it constitutes the formation approach electrode layer of an electrode layer from a metal, forming by vacuum evaporation is desirable. As for the substrate temperature at the time of vacuum evaporation, it is desirable to consider as 500-750 degrees C. If substrate temperature is too low, the crystalline high film will not be obtained, but if substrate temperature is too high, the irregularity of a membranous front face will become large. In addition, crystallinity can be further raised by introducing Rf plasma for the oxygen of a minute amount with a sink in a vacuum tub at the time of vacuum evaporation. There is effectiveness which specifically prevents orientation (111) mixing all over orientation (001) in Pt thin film.

[0167] When it constitutes an electrode layer from the oxide or the conductive perovskite oxide containing In, it is desirable to use the above-mentioned formation approach of a ferroelectric thin film or a perovskite substrate layer, in addition it can also use reactant plural vacuum deposition and a spatter.

[0168] Although the display flatness of the front face becomes good in this invention since a ferroelectric thin film is an epitaxial film, sufficient display flatness may not be obtained depending on a presentation or the formation approach of a ferroelectric thin film. In such a case, flattening of the ferroelectric thin film front face can be ground and carried out. What is necessary is just to use for polish concomitant use with the mechanical polish and chemical polish using the chemical polish which uses an alkali solution etc., colloidal silica, etc., and mechanical polish etc.

[0169] When a ferroelectric thin film front face is ground, polish distortion may remain. In order to change with stress a lot and to remove polish distortion, as for the electrical characteristics of a ferroelectric, it is desirable to give annealing to a ferroelectric thin film if needed. Preferably, 300-850 degrees C, annealing is 400-750 degrees C more preferably, and is performed for 5 - 15 minutes for [for / 1 second / -] 30 minutes.

[0170] In addition, even when not grinding, in order to raise a ferroelectric property, annealing may be given if needed. annealing in this case -- desirable -- 300 degrees C or more -- more -- desirable -- 500 degrees C or more -- further -- desirable -- 650 degrees C or more -- and preferably, it is 800 degrees C or less more preferably, and 850 degrees C or less are performed for 5 - 15 minutes for [for / 1 second / -] 30 minutes.

[0171]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0172] According to the approach indicated by example 1 Japanese Patent Application No. No. 219850 [seven to], and Japanese Patent Application No. No. 24060 [seven to], as it was the following, the ferroelectric thin film was formed.

[0173] Si single crystal wafer (diameter of 2 inches) which cut and carried out mirror polishing as a single crystal substrate into which an oxide thin film is grown up so that the front face might turn into a field (100) was used. Etching washing of this wafer front face was carried out with the ammonium fluoride water solution 40%.

[0174] It heated at 600 degrees C, having rotated the substrate by 20rpm and introducing oxygen near a substrate at 25 cc a rate for /from a nozzle, in order to protect a substrate washing side using Si oxide, after fixing the above-mentioned single crystal substrate to the substrate electrode holder equipped with the rotation and the heating device which were installed in the vacuum tub and exhausting a vacuum tub with an oil diffusion pump to 10-6Torr.

The substrate front face was oxidized thermally by this, and Si oxide film with a thickness of about 1nm was formed in the substrate front face.

[0175] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate. The rotational frequency was set to 20rpm. At this time, by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from a nozzle, and evaporating Metal Zr from an evaporation source on said substrate, it supplied so that it might convert into the thickness of ZrO₂ and might be set to 5nm, and Si surface treatment substrate equipped with the surface structure of 1x1 was obtained.

[0176] Furthermore, ZrO₂ film with a thickness of 10nm was formed by setting substrate temperature into 900 degrees C, setting a substrate rotational frequency to 20rpm, and supplying Metal Zr to Si surface treatment substrate front face from an evaporation source, where oxygen gas is introduced at 25 cc a rate for /from a nozzle. It was 0.517nm when the lattice constant within a field in 900 degrees C of this ZrO₂ film was measured.

[0177] Subsequently, BaTiO₃ film was formed by using as a vacuum evaporationo substrate the substrate in which ZrO₂ film was formed. The vacuum evaporationo substrate was heated at 900 degrees C, and was rotated by 20rpm. At this time, BaTiO₃ film was formed by introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from a nozzle, and evaporating Metal Ba and Metal Ti from an evaporation source on a substrate. It supplies so that only Ti may be converted into the thickness of TiO₂ film and it may be set to 0.5nm in early stages of membrane formation. Subsequently Ti and Ba are supplied so that it may convert into the thickness of BaTiO₃ film by making a membrane formation rate into 0.05 nm/s and may be set to 2nm. Subsequently The membrane formation rate was gathered to 0.2 nm/s, it considered as BaTiO₃ film of the thickness shown in drawing 3 , and Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) epitaxial structure was produced.

[0178] Since it is 0.405nm and the lattice constant within the field in 900 degrees C of the ZrO₂ above-mentioned film (xB) is 0.517nm as mentioned above on the other hand, the lattice constant (xF0) in 900 degrees C of BaTiO₃ bulk material is a formula. In $mxF0/nxB$ when m= 4 and n= 3, the value of this formula showing a gap (misfit) of a lattice constant is set to 1.620 / 1.551= 1.044, and it turns out that it is this invention within the limits. Moreover, it was checked as a result of measurement by the X diffraction and RHEED that all the thin films formed on the substrate are epitaxial films of orientation (001).

[0179] formed every -- the lattice constant (c spacing) of field reflection [in / film / BaTiO₃ / an X diffraction (001)] to a c-axis -- moreover, it asked for the lattice constant (a spacing) of an a-axis from field (001) reflection and (303) field reflection. The thickness of BaTiO₃ film and relation with each spacing are shown in drawing 3 . The dotted line has shown the undistorted spacing of BaTiO₃, i.e., the spacing of BaTiO₃ bulk material, (a spacing: 0.39932nm, c spacing:0.40347nm) to drawing 3 .

[0180] Drawing 3 shows becoming close to an undistorted condition as a ferroelectric thin film becomes thin. Moreover, when thickness is 50nm or less, it turns out that grid distortion is settled in this invention range.

[0181] On the epitaxial structure produced in the example 2 example 1, Pt metal was vapor-deposited at 700 degrees C, Pt film was formed, and Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (100nm) / Pt (001) (100nm) epitaxial structure was obtained. It was 0.394nm when the lattice constant within the field in 600 degrees C of this Pt film was measured.

[0182] Furthermore, Pr content lead titanate (henceforth PPT) which is a ferroelectric ingredient was vapor-deposited by having used this epitaxial structure as the vacuum evaporationo substrate, and the PPT film was formed. The substrate was heated at 600 degrees C and it was made to specifically rotate by 20rpm first. And the PPT film of the thickness shown in drawing 4 was formed by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of ECR oxygen, and evaporating PbO, TiO_x ($x= 1.67$), and Pr from each evaporation source on a substrate. Supply from an evaporation source was performed controlling so that the mole ratio of PbO:Pr:TiO_x is set to 2:0.1:1. That is, it was referred to as E(Pb/Ti) = 2.0.

[0183] When X-ray fluorescence investigated the presentation (atomic ratio) of this PPT film, it was $(Pb+Pr)/Ti=1.00$ and $Pb/(Pb+Pr)=0.92$. Since it is set to $F(Pb/Ti) = 0.92$ in this presentation, it is set to E (Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 2.2.

[0184] Since it is 0.394nm as described above, the lattice constant in 600 degrees C of Pt film which the lattice constant in 600 degrees C of PPT bulk material is 0.396nm, and exists under the PPT film on the other hand is a formula. When both m and n are set to 1 in $mxF0/nxB$, the value of this formula showing a gap of a lattice constant is set to $0.396 / 0.394 = 1.0051$, and it turns out that it is this invention within the limits. Moreover, it was checked as a result of measurement by the X diffraction and RHEED that all the thin films formed on the substrate are epitaxial films of orientation (001).

[0185] About each formed PPT film, a spacing and c spacing were searched for like the example 1. The relation between the thickness of the PPT film and each spacing is shown in drawing 4. The undistorted spacing of PPT, i.e., the spacing of PPT bulk material, is shown in drawing 4.

[0186] In drawing 4, by the PPT film whose thickness is 9.9nm Grid distortion which the grid is distorted so that it may become large 1.0015 (0.4026/0.4020) time to c spacing when c spacing is undistorted, and was computed similarly In 16.4nm in thickness, by 47.2nm in 0.9935 times and thickness, it is 0.9891 times in 100.0nm in 0.9913 times and thickness, and all have fallen within the desirable range in this invention at 29.0nm in 0.9978 times and thickness.

[0187] Vacuum deposition and the lithography method were used for the PPT film front face of each epitaxial structure, aluminum electrode with a diameter of 50 micrometers was formed in it, the lead was taken out from Pt film, and spontaneous polarization was measured using the SOYA tower circuit. Consequently, in the thing with a thickness of 47.2nm (0.9913 times of c spacing when undistorted), it was 55microC/cm² at 40microC/cm² and a thing with a thickness of 9.9nm (1.0015 times of c spacing when undistorted) to spontaneous polarization having been 30microC/cm² in the structure whose thickness of the PPT film is 300nm (0.9818 times of c spacing when undistorted).

[0188] It turns out that the 2-dimensional compressive stress of the PPT film increases from this result at the time of membrane formation, so that the PPT film becomes thin, and the spontaneous polarization value when cooling to a room temperature increases in connection with this.

[0189] Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (100nm) / Pt (001) (100nm) epitaxial structure was obtained like example 3 example 2.

[0190] Furthermore, PbTiO₃ film was formed with vacuum deposition by using this epitaxial structure as a vacuum evaporationo substrate. The substrate was heated at 600 degrees C and it was made to specifically rotate by 20rpm first. And PbTiO₃ film of the thickness shown in drawing 5 was formed by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of ECR oxygen, and evaporating PbO and TiO_x ($x=1.67$) from each evaporation source on a substrate. Supply from an evaporation source was performed controlling so that the mole ratio of PbO:TiO_x is set to 2:1. That is, it was referred to as $E(Pb/Ti) = 2.0$.

[0191] the place which investigated the presentation (atomic ratio) of this PbTiO₃ film by X-ray fluorescence -- $Pb/Ti=1.00$ -- it came out. Therefore, it is set to $E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 2.0$.

[0192] Since it is 0.394nm as described above, the lattice constant in 600 degrees C of Pt film which the lattice constant in 600 degrees C of PbTiO₃ bulk material is 0.397nm, and exists under PbTiO₃ film on the other hand is a formula. When both m and n are set to 1 in $mxF0/nxB$, the value of this formula showing a gap of a lattice constant is set to $0.397 / 0.394 = 1.0076$, and it turns out that it is this invention within the limits.

[0193] About each PbTiO₃ formed film, a spacing and c spacing were searched for like the example 1. The relation between the thickness of PbTiO₃ film and each spacing is shown in drawing 5 R> 5. The undistorted spacing of PbTiO₃, i.e., the spacing of PbTiO₃ bulk material, is shown in drawing 5 .

[0194] From drawing 5 , in 5–100nm in thickness, it is 0.984 to 0.989 times the spacing of the c-th page when the spacing of the c-th page is undistorted, and all have fallen within this invention range. However, domain formation was accepted by PbTiO₃ film whose thickness is 50nm and 100nm. That is, in the X diffraction, the peak of a field (100) was accepted in addition to the peak of a field (001), and it had not become the epitaxial film which this specification defines. On the other hand, by PbTiO₃ film whose thickness is 5–30nm, since it was checked that it is single (001) orientation and the streak-like pattern was accepted by RHEED in the X diffraction, it

turned out that it is an epitaxial film.

[0195] Vacuum deposition and the lithography method were used for the PbTiO₃ film front face of each epitaxial structure, aluminum electrode with a diameter of 50 micrometers was formed in it, the lead was taken out from Pt film, and spontaneous polarization was measured using the SOYA tower circuit. Consequently, in the structure whose thickness of PbTiO₃ film is 20nm, there was no leak, it could measure and 60micro of spontaneous polarization was C/cm². Moreover, in the thickness of 5–30nm, the almost same spontaneous polarization value as this was acquired. On the other hand, when thickness of PbTiO₃ film was set to 50–300nm, orientation (001) and orientation (100) were intermingled and spontaneous polarization was as small as 20–40microC/cm².

[0196] Since it becomes that leak does not arise and it is easy to decrease a 2-dimensional tensile stress since it will become an epitaxial film from this result, without forming the domain structure which was easy to be formed by PbTiO₃ conventional film, if the thickness of PbTiO₃ is 30nm or less, it turns out that spontaneous polarization increases.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between the two-dimensional stress of a ferroelectric (PbTiO₃) thin film, and spontaneous polarization.

[Drawing 2] (a), (b), and (c) are explanatory views which express typically deformation of the thin film crystal lattice at the time of existing a gap (misfit) of a lattice constant between a single crystal substrate and the epitaxial thin film formed on it.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation between membranous thickness, a spacing, and c spacing about BaTiO₃ film formed on Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) substrate.

[Drawing 4] It is the graph which shows the relation between membranous thickness, a spacing, and c spacing about the PPT (Pr addition lead titanate) film formed on Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (100nm) / Pt (001) (100nm) substrate.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between membranous thickness, a spacing, and c spacing about PbTiO₃ film formed on Si (100) / ZrO₂ (001) (10nm) / BaTiO₃ (001) (100nm) / Pt (001) (100nm) substrate.

[Drawing 6] It is the explanatory view showing an example of the vacuum evaporationo equipment used for formation of the ferroelectric thin film of this invention.

[Drawing 7] (a) is the mimetic diagram showing the RHEED pattern of the surface structure of 1x1, and (b) is the mimetic diagram showing a RHEED pattern in case 2x1, 1x2, or these are intermingled.

[Description of Notations]

- 1 Vacuum Evaporationo Equipment
- 1a Vacuum tub
- 2 Substrate
- 3 Holder
- 4 Revolving Shaft
- 5 Motor
- 6 Heater
- 7 Oxidizing Gas Feeder
- 8 Oxidizing Gas Feed Hopper
- 9 PbO Evaporator
- 10 TiO_x Evaporator
- 11 Rare-Earth-Elements Evaporator

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-223476

(43)公開日 平成10年(1998)8月21日

(51)Int.Cl.⁸
H 01 G 7/06
C 30 B 29/32
H 01 G 4/33
H 01 L 27/10
27/108

識別記号
H 01 G 7/06
C 30 B 29/32
H 01 L 27/10
4 5 1

F 1
H 01 G 7/06
C 30 B 29/32 D
H 01 L 27/10 4 5 1
37/02
H 01 G 4/06 1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 23 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平9-39802

(22)出願日 平成9年(1997)2月7日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 矢野 義彦
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 野口 隆男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 S i 単結晶基板上に強誘電体薄膜、特にP b
T i O₃強誘電体薄膜を形成するに際し、膜内の応力を
制御して自発分極値の低下を防ぐことを目的とする。

【解決手段】 S i 単結晶基板上に形成されたエピタキ
シャル強誘電体薄膜であり、この強誘電体薄膜の結晶面
のうち、前記S i 単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶
面をZ_F面とし、Z_F面間の距離をz_Fとし、強誘電体薄
膜構成材料のバルク状態でのZ_F面間の距離をz_{F0}とし
たとき、

$$0.980 \leq z_F / z_{F0} \leq 1.010$$

である強誘電体薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 S_i 単結晶基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜であり、この強誘電体薄膜の結晶面のうち、前記 S_i 単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面を Z_F 面とし、 Z_F 面間の距離を z_F とし、強誘電体薄膜構成材料のバルク状態での Z_F 面間の距離を z_{F0} としたとき、

$$0.980 \leq z_F / z_{F0} \leq 1.010$$

である強誘電体薄膜。

【請求項2】 厚さが $2 \sim 100$ nm である請求項1の強誘電体薄膜。

【請求項3】 前記 S_i 単結晶基板との間に、エピタキシャル薄膜であるバッファ薄膜が設けられている請求項1または2の強誘電体薄膜。

【請求項4】 前記バッファ薄膜が導電性である請求項3の強誘電体薄膜。

【請求項5】 前記バッファ薄膜において、前記 S_i 単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面を Z_B 面とし、この Z_B 面の面内における格子定数を x_B とし、前記強誘電体薄膜構成材料のバルク状態での前記 Z_F 面の面内における格子定数を x_{F0} としたとき、強誘電体薄膜形成時の温度において x_B より x_{F0} が

$$\text{式 } 1.000 < m \times x_{F0} / n \times x_B \leq 1.050$$

(上記式において、n より m は 1 以上の整数である) を満足する請求項3または4の強誘電体薄膜。

【請求項6】 少なくとも Pb より Ti を含む酸化物からなる請求項1～5のいずれかの強誘電体薄膜。

【請求項7】 R (R は、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、Er および La から選択された少なくとも 1 種の希土類元素)、Pb、Ti ならびに O を含有し、原子比率が

$$(Pb+R) / Ti = 0.8 \sim 1.3,$$

$$Pb / (Pb+R) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有する請求項6の強誘電体薄膜。

【請求項8】 Ti の 60 原子%以下が Zr、Nb、Ta、Hf より Ce の少なくとも 1 種で置換されている請求項7の強誘電体薄膜。

【請求項9】 Pb、Ti および O から構成され、Pb / Ti が $0.8 \sim 1.3$ であり、O / Ti が $2.7 \sim 3.3$ であり、 S_i 単結晶基板上に形成された(001)配向のエピタキシャル膜である強誘電体薄膜。

【請求項10】 厚さが $2 \sim 30$ nm である請求項9の強誘電体薄膜。

【請求項11】 請求項1～5のいずれかの強誘電体薄膜である請求項9または10の強誘電体薄膜。

【請求項12】 請求項6～11のいずれかの強誘電体薄膜を多元蒸着法により基板上に形成するに際し、蒸発源として少なくとも酸化鉛および TiO_x ($1 \leq x \leq 1.9$) を用い、酸化性ガスを蒸着反応室内に導入しな

がら蒸着を行う強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項13】 蒸発源から供給される元素の原子比を

$$Pb / Ti = E (Pb/Ti),$$

とし、形成された強誘電体薄膜中の原子比を

$$Pb / Ti = F (Pb/Ti),$$

としたとき、

$$E (Pb/Ti) / F (Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5$$

となる請求項12の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項14】 酸化性ガスとして少なくとも一部がラジカル化した酸素を用いる請求項12または13の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項15】 基板の温度を $500 \sim 700$ °C として蒸着を行う請求項12～14のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 S_i 基板上に形成された強誘電体薄膜と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体結晶基板である S_i 基板上に、超電導膜、誘電体膜、強誘電体膜等を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と超伝導体、誘電体、強誘電体を組み合わせることにより、例えば、半導体と超伝導体との組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサーおよび超電導配線LSI等が挙げられ、半導体と誘電体との組み合わせでは、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSI、半導体と強誘電体との組み合わせでは、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器、および光スイッチOEIC (光・電子集積回路: OPTO-ELECTRONIC INTEGRATED CIRCUITS) 等が試作されている。

【0003】 これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、超電導体材料、誘電体材料、強誘電体材料として単結晶を用いることが必要である。多結晶体では粒界による物理量の搅乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様であり、できるだけ完全な単結晶に近いエピタキシャル膜が望まれる。

【0004】 したがって、近年、上述した応用を目的として、エピタキシャル膜の検討がなされている。例えば、J.A.P.76(12), 15,7833(1994)には、MgO基板上に形成した強誘電体エピタキシャル膜が記載されている。

【0005】 ただし、実際のデバイスに応用するためには、半導体と強誘電体との集積化を可能にする必要があるが、MgO基板を S_i デバイス中に組み込むことは極めて困難である。しかし、 S_i (100) 基板上に結晶性の良好な $BaTiO_3$ (001) 単一配向膜を形成するなど、 S_i 単結晶基板上に单一配向強誘電体薄膜を形成することも極めて困難である。これに対し本発明者ら

は、特願平8-217884号等においてS*i*単結晶基板上に強誘電体のエピタキシャル薄膜を容易に形成できる方法を提案している。

【0006】しかし、S*i*基板上に形成された強誘電体薄膜の特性は、通常、強誘電体本来の特性から算出される特性より大きく劣る。強誘電体の特性、例えば、誘電率、キュリー温度、抗電界、残留分極は、強誘電体が有する応力により変化する。そして、薄膜化した強誘電体では、成膜にともなって応力が発生しやすいので、優れた特性を有する強誘電体薄膜を形成するには、応力の制御が重要である。S*i*基板上において薄膜化した強誘電体の特性劣化についても、応力の影響が大きいと考えられる。

【0007】例えば、上記J.A.P.76(12),15,7833(1994)やA.P.159(20),11,2524(1991)では、S*i*単結晶基板ではなくMgO単結晶基板を用いた場合についてはあるが、膜面内の二次元応力が強誘電体特性に強く影響を及ぼすことが指摘されている。応力発生の主要な原因は、下地である基板と強誘電体との物性の違い、例えば、熱膨張係数差や格子定数差などである。このため、強誘電体薄膜をデバイスに応用するためには、上述した応力を制御しなくては、望ましい強誘電性を安定に得ることはできない。

【0008】ところで、本発明者らは、特願平8-18625号において、チタン酸鉛(PbTiO₃)に所定の希土類元素を添加した希土類元素含有チタン酸鉛からなる強誘電体を、結晶性が良好でかつ組成ずれが小さい薄膜としてS*i*単結晶基板上に形成できる方法を提案している。しかし、希土類元素含有チタン酸鉛をS*i*単結晶基板上に单一配向膜として形成することは難しく、单一配向膜として形成できた場合でも、それに期待される強誘電体特性を得ることが困難であった。

【0009】チタン酸鉛系強誘電体には、このほかPbTiO₃、PLT(La添加PbTiO₃)、PZT(PbZrO₃-PbTiO₃固溶体)、PLZT(La添加PbZrO₃-PbTiO₃固溶体)などがあるが、強誘電体特性、特に自発分極値の大きさにおいてはPbTiO₃が最も優れている。PbTiO₃系強誘電体は分極軸が[001]方向なので、強誘電特性の点では(001)单一配向膜であることが好ましい。しかし、純粋なPbTiO₃をS*i*単結晶基板上に(001)单一配向膜として形成できたという報告はない。S*i*基板上にPbTiO₃薄膜を形成すると、(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在したドメイン構造が形成され、強誘電体特性が単結晶よりも著しく低くなり、MgO基板上に形成した場合よりも特性が低くなってしまう。このため、バルク材のときの強誘電体特性が優れているにもかかわらず、純粋なPbTiO₃は薄膜としては用いられず、PZTやPLZT等が用いられているのが現状である。

【0010】上述したように、希土類元素含有チタン酸鉛をS*i*単結晶基板上に单一配向膜として形成することは難しく、单一配向膜とできても期待される強誘電体特性は得られない。また、純粋なPbTiO₃をS*i*単結晶基板上に单一配向膜として形成することは、不可能であった。S*i*単結晶基板を用いた場合のこのような問題の原因は、以下のように考えられる。

【0011】S*i*およびMgOはいずれもPbTiO₃よりも熱膨張係数が小さいが、特に、S*i*の熱膨張係数は $2.6 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であり、MgOの熱膨張係数($14 \times 10^{-6}/\text{°C}$)に比べ著しく小さい。したがって、例えばPbTiO₃薄膜の形成温度を600°Cとすると、形成後に室温まで冷却する過程でPbTiO₃薄膜の収縮をS*i*基板が阻害することになり、PbTiO₃薄膜にはその面内に比較的大きな二次元の引っ張り応力が生じてしまう。二次元引っ張り応力の大きな膜では、後述するように自発分極値の低下が生じる。そして、この引っ張り応力を緩和しようとして、PbTiO₃は(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在する膜となり、自発分極値の低下が著しくなると考えられる。また、希土類元素含有チタン酸鉛では、(001)单一配向の膜となったときには大きな引っ張り応力が存在することになるため、(001)配向と(100)配向とが混在している膜よりも強誘電体特性が低くなってしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、S*i*単結晶基板上に形成した現状の強誘電体薄膜、特にPbTiO₃薄膜では、膜面内に二次元の大きな引っ張り応力が残留し、十分な自発分極値を得ることができない。

【0013】そこで本発明では、S*i*単結晶基板上に強誘電体薄膜、特にPbTiO₃強誘電体薄膜を形成するに際し、膜内の応力を制御して自発分極値の低下を防ぐことを目的とする。半導体であるS*i*単結晶基板上に自発分極値の大きな強誘電体薄膜が形成できれば、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器および光スイッチO E I C、分極反転を利用した記録媒体などの各種分野に適用する際に、極めて有用である。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、(1)～(15)の本発明により達成される。

(1) S*i*単結晶基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜であり、この強誘電体薄膜の結晶面のうち、前記S*i*単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ_F面とし、Z_F面間の距離をz_Fとし、強誘電体薄膜構成材料のバルク状態でのZ_F面間の距離をz_{F0}としたとき、

$$0.980 \leq z_F / z_{F0} \leq 1.010$$

である強誘電体薄膜。

(2) 厚さが2～100nmである上記(1)の強誘電

体薄膜。

(3) 前記S i 単結晶基板との間に、エピタキシャル薄膜であるバッファ薄膜が設けられている上記(1)または(2)の強誘電体薄膜。

(4) 前記バッファ薄膜が導電性である上記(3)の強誘電体薄膜。

(5) 前記バッファ薄膜において、前記S i 単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ_B面とし、このZ_B面の面内における格子定数をx_Bとし、前記強誘電体薄膜構成材料のバルク状態での前記Z_F面の面内における格子定数をx_{F0}としたとき、強誘電体薄膜形成時の温度においてx_Bおよびx_{F0}が

$$\text{式 } 1.000 < m \times x_{F0} / n \times x_B \leq 1.050$$

(上記式において、nおよびmは1以上の整数である)を満足する上記(3)または(4)の強誘電体薄膜。

(6) 少なくともPbおよびTiを含む酸化物からなる上記(1)～(5)のいずれかの強誘電体薄膜。

(7) R (Rは、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti = 0.8 \sim 1.3,$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有する上記(6)の強誘電体薄膜。

(8) Tiの60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されている上記(7)の強誘電体薄膜。

(9) Pb、TiおよびOから構成され、Pb/Tiが0.8～1.3であり、O/Tiが2.7～3.3であり、S i 単結晶基板上に形成された(001)配向のエピタキシャル膜である強誘電体薄膜。

(10) 厚さが2～30nmである上記(9)の強誘電体薄膜。

(11) 上記(1)～(5)のいずれかの強誘電体薄膜である上記(9)または(10)の強誘電体薄膜。

(12) 上記(6)～(11)のいずれかの強誘電体薄膜を多元蒸着法により基板上に形成するに際し、蒸発源として少なくとも酸化鉛およびTiO_x(1 ≤ x ≤ 1.9)を行い、酸化性ガスを蒸着反応室内に導入しながら蒸着を行う強誘電体薄膜の製造方法。

(13) 蒸発源から供給される元素の原子比を

$$Pb/Ti = E(Pb/Ti),$$

とし、形成された強誘電体薄膜中の原子比を

$$Pb/Ti = F(Pb/Ti),$$

としたとき、

$$E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5$$

となる上記(12)の強誘電体薄膜の製造方法。

(14) 酸化性ガスとして少なくとも一部がラジカル化した酸素を用いる上記(12)または(13)の強誘

電体薄膜の製造方法。

(15) 基板の温度を500～700°Cとして蒸着を行う上記(12)～(14)のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【0015】

【作用および効果】本発明によれば、エピタキシャル強誘電体薄膜中の結晶格子を、膜に平行な結晶面の間隔が伸びるように歪ませるか、あるいは、ほぼ無歪みの状態とすることにより、ドメイン構造をとらない(001)

10 単一配向膜として、強誘電体薄膜の自発分極値の増大、あるいは自発分極値の低下防止を可能とする。次に、理論的考察および実験データに基づいて、本発明の作用および効果について詳細に述べる。

【0016】まず、はじめに、強誘電体材料のバルク単結晶における自発分極特性について考察する。強誘電体材料をPbTiO₃とする。PbTiO₃結晶は、室温においてa軸の格子定数が0.3904nm、c軸の格子定数が0.4152nmの正方晶の結晶であり、[001]方向に分極軸をもつ。この結晶に格子のc面に平行な面

20 内方向に二次元の応力を発生させ、その場合の自発分極値P_sをDevonshire熱力学関係式を用いて計算した結果を、図1に示す。図中においてマイナスの符号の二次元応力は圧縮応力、プラスの符号をもつものは引っ張り応力を表す。この図から、自発分極は、二次元圧縮応力の増大にともなって増大し、二次元引っ張り応力の増大にともなって減少することがわかる。

【0017】次に、S i 基板上にエピタキシャル成長したPbTiO₃薄膜について考える。薄膜の形成温度が600°Cのときに(001)配向の単結晶薄膜が得られるすると、このときPbTiO₃結晶格子のc面は、基板表面に現れる結晶面と平行に位置することになる。

PbTiO₃とS i とは熱膨張係数が異なるため、成膜温度から室温まで冷却する過程でPbTiO₃薄膜の面内に二次元応力が発生する。S i の熱膨張係数は2.6 × 10⁻⁶/°Cであり、この係数にしたがい、S i 基板表面は600°Cから室温までの冷却過程において二次元的に収縮を起こす。一方、PbTiO₃薄膜も、S i 基板表面の収縮に伴って収縮するが、このときPbTiO₃結晶に生じるa軸方向およびb軸方向の収縮は、PbTiO₃の熱膨張係数にしたがって生じる収縮に比べ、著しく小さい。これは、S i の熱膨張係数がPbTiO₃のそれに比べ著しく小さいからである。このため、冷却後、PbTiO₃薄膜には引っ張り応力が生じている。

【0018】このように、S i 基板上に形成されたPbTiO₃薄膜には面内に二次元の引っ張り応力が生じているため、図1からわかるように、自発分極値がバルクの単結晶よりも小さくなってしまう。なお、実際には、この引っ張り応力を緩和するために、PbTiO₃薄膜は(001)配向結晶と(100)配向結晶とが混在した膜となる。

【0019】本発明では、 $PbTiO_3$ などの強誘電体について、薄膜化したときの自発分極低下を抑えることを目的とする。この目的を達成するため、基板との熱膨張係数の差に起因して生じる強誘電体薄膜の引っ張り応力を低減または実質的にゼロとする。これにより、自発分極値の劣化を防ぐことができる。また、本発明では、強誘電体薄膜に圧縮応力を生じさせることもでき、この場合には自発分極値を増大させることができる。

【0020】本発明における強誘電体薄膜の応力制御は、具体的には Si 単結晶基板と強誘電体薄膜との間にバッファ薄膜を設けることにより行う。ここでは、強誘電体材料として $PbTiO_3$ を、バッファ薄膜構成材料として Pt を用いた場合を例に挙げて説明する。

【0021】まず、 $Si(100)$ 単結晶上に Pt 薄膜をエピタキシャル成長させた $Si(100)/Pt(001)$ 積層構造体を基板とし、この上に $PbTiO_3(001)$ 薄膜をエピタキシャル成長させる場合について考える。 $PbTiO_3$ 薄膜形成時の基板温度を600°Cとすると、600°Cにおける格子定数は Pt バルク体が0.3942nm、 $PbTiO_3$ バルク体が0.3968nmであるから、両者間にはミスフィットと呼ばれる格子定数差が存在する。

【0022】基板とエピタキシャル成長薄膜との間にミスフィットが存在する場合の薄膜結晶格子の一般的な変形パターンについて、図2を用いて説明する。図2において、(a)は、基板と薄膜とが独立した系となっている場合を示し、(b)は、薄膜が弾性歪みでミスフィットを吸収する場合を示し、(c)は、転位によってミスフィットを吸収する場合を示す。(b)では薄膜の結晶格子がc軸方向で伸び、a軸およびb軸方向では収縮している。すなわち、この状態では、薄膜の結晶格子に二次元の圧縮応力が生じている。(b)の状態は、膜が薄い場合に生じる。(c)に示すように転位によりミスフィットが完全に吸収されれば、(a)に示す状態と同じ格子定数を有する無応力の薄膜となる。(c)の状態は、膜が厚い場合に生じる。

【0023】このように、 Si/Pt を基板として成膜温度600°Cで $PbTiO_3$ 薄膜を形成すると、成膜温度に保持した状態では $PbTiO_3$ 薄膜は二次元圧縮応力が存在するか、無応力状態である。しかし、前述したように、成膜温度から室温まで冷却する過程で、 Si と $PbTiO_3$ との熱膨張係数の大きな差に起因して、 $PbTiO_3$ 薄膜には二次元の引っ張り応力を生じせる力が働く。このため、成膜温度において図2(c)に示されるような無応力状態であると、室温では引っ張り応力が生じてしまい、自発分極が小さくなってしまう。一方、成膜温度において図2(b)に示されるような圧縮応力が生じている状態であると、冷却に伴う引っ張り応力の発生をキャンセルすることができる。

【0024】そこで本発明では、 Si 単結晶基板の熱膨

張係数の小ささを考慮して、成膜温度におけるバッファ薄膜と強誘電体薄膜との間の格子定数のミスフィットが適当となるように両者の組み合わせを選択する。これにより、強誘電体薄膜の圧縮応力を、冷却の際の Si 単結晶基板の影響をキャンセルできるような適当な値とすることができる、 Si 基板上において室温で実質的に無応力状態の強誘電体薄膜、または室温で圧縮応力が生じている強誘電体薄膜を実現できる。このため、本発明によれば、 $PbTiO_3$ 薄膜を Si 単結晶基板上に(001)配向のエピタキシャル膜として形成することが可能となる。したがって、本発明によれば、デバイスに応用する際に極めて重要な Si 単結晶基板を用いて、その上に自発分極の極めて大きな強誘電体薄膜を形成することが可能となる。

【0025】これに対し、従来知られている MgO 基板と強誘電体薄膜との組み合わせでは、両者の間の熱膨張係数の差が Si 基板を用いる場合に比べ著しく小さい。このため、成膜温度からの冷却過程における基板と強誘電体薄膜との収縮の違いを考慮して成膜温度における両者のミスフィットの程度を限定する必要はなく、実際、そのような提案は従来なされていない。

【0026】また、膜を厚く形成した場合には転位が生じやすく、このためミスフィットによる圧縮応力が緩和されやすい。 MgO 基板を用いた場合、成膜温度で多少の転位が生じてミスフィットによる圧縮応力が緩和されたとしても、冷却中に生じる引っ張り応力が小さいので、室温まで冷却したときに大きな引っ張り応力が存在することはない。このため、 MgO 基板を用いた場合には、強誘電体薄膜が厚く転位が生じやすい条件でも、最終的に大きな引っ張り応力が生じることはない。これに対し本発明では、 Si 基板を用いるので冷却時に基板の収縮により生じる引っ張り応力が大きい。したがって、成膜時に大きな圧縮応力が生じていなければならない。このため本発明では、強誘電体薄膜を薄くして、転位の発生によるミスフィット緩和を防ぐ。

【0027】誘電体薄膜を形成する際に膜応力を制御して特性改善をはかることは、例えば特開平8-195328号公報に記載されている。同公報記載の第1の発明は、キャパシタ電極と常誘電体ペロブスカイト結晶の薄膜からなるキャパシタ誘電体膜において、誘電体膜とキャパシタ電極との界面がなす面に平行な方向の結晶面の間隔が長くなるように結晶格子を歪ませ、一方、キャパシタ誘電体膜が、キャパシタ電極と常誘電体ペロブスカイト結晶とからなる場合には、前記結晶面の間隔が短くなるように結晶格子を歪ませるというものである。すなわち、この発明は、常誘電体薄膜では膜面内に圧縮応力を存在させ、強誘電体薄膜では膜面内に引っ張り応力を存在させるものである。強誘電体に引っ張り応力を生じさせると、誘電率は向上するが自発分極が低下する。同公報記載の発明は、通常のDRAMなどに適用すること

を目的として誘電率の向上を目指すものであり、強誘電体メモリーに適用することを目的として自発分極値の向上を目指すものではない。

【0028】同公報にはS*i*単結晶基板を用いた実施例も記載されているが、同公報の実施例において誘電体膜が(001)配向しているのは、MgO(001)膜上にPt(001)膜を積層し、この上に誘電体膜(KTaO₃)を形成した場合(第6の実施例)だけである。

【0029】また、特開平8-139292号公報にも、強誘電体薄膜の応力を制御することにより、特性を改善する発明が記載されている。

【0030】同公報の請求項1に記載された発明は、少なくとも表面が正方晶系の(001)面または立方晶系に属する結晶構造を有する導電性材料からなる導電性基板と、この導電性基板の上にエピタキシャル成長した正方晶系または立方晶系に属するペロブスカイト型結晶構造を有する誘電性材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された上部電極とを具備した薄膜キャパシタにおいて、前記誘電性材料本来のキュリー温度が150°C以下で、ペロブスカイト型結晶構造のa軸長で表される誘電性材料本来の格子定数a_dと正方晶系または立方晶系の結晶構造のa軸長で表される導電性材料本来の格子定数a_sとが、

$$1.002 \leq a_d/a_s \leq 1.015$$

の関係式を満足する薄膜キャパシタである。また、同公報の請求項7に記載された発明は、第1の電極と、この第1の電極上にエピタキシャル成長した正方晶系または六方晶系のペロブスカイト型結晶構造である誘電性材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された第2の電極とを具備した薄膜キャパシタにおいて、前記誘電体膜の膜厚が15nm以上であり、エピタキシャル成長後の誘電性材料のc軸長C_eと、このc軸長C_eに対応するエピタキシャル成長前の誘電性材料本来の正方晶系のc軸長または六方晶系a軸長C_oとが、

$$C_e/C_o \geq 1.02$$

の関係式を満足する薄膜キャパシタである。

【0031】同公報記載の薄膜キャパシタは、同公報の作用の欄に示されるように、ペロブスカイト型結晶構造を有する格子のa軸が縮みc軸が伸びた強誘電体薄膜を有するものである。同公報では、残留分極およびその温度依存性を改善できることなどを効果としている。

【0032】このような強誘電体薄膜を得るために、同公報では、S*i*基板表面に形成した絶縁層(酸化S*i*層)上に単結晶S*i*層を形成し、その上に、ニッケルケイ化物等からなるバリア層やPt等からなる下部電極などを介して強誘電体薄膜を形成している。単結晶S*i*層の形成方法としては、単結晶S*i*層を直接選択成長させる方法と、まず、アモルファスS*i*層を選択成長させ、次いで、アニールによりS*i*基板界面より固相成長を通じて単結晶化させる方法とが記載されている。

【0033】しかし、本発明者らの研究によれば、同公報記載の方法を用いても表面性の良好なS*i*単結晶層を得ることはできず、したがって、その上に結晶性の良好な強誘電体薄膜を得ることができなかった。そして、同公報の請求項7で限定されているc軸長比(C_e/C_o)も実現できなかったが、同公報の実施例においてもc軸長比が記載されているのはMgO等の酸化物基板を用いた場合だけである。

【0034】同公報の実施例のうちS*i*単結晶基板を用いた旨の明示があるのは実施例7、8、9だけである。実施例7では、S*i*単結晶基板上に厚さ400nmのTiN膜、この上に下部電極として厚さ200nmのCa_{0.5}Y_{0.5}TiO₃膜を形成し、この上に厚さ200nmのBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃誘電体膜を形成しており、また、実施例8では誘電体膜の厚さを100nmとしており、また、実施例9では誘電体膜の組成をBa_{0.45}La_{0.05}Sr_{0.5}TiO₃に変更している。これらの実施例では、各膜を形成した時点では下部電極および誘電体膜は非晶質であり、赤外線ランプアニール装置を用いた700°C、1分間のアニールを行った結果、単結晶化したとしている。しかし、本発明のようにS*i*単結晶基板側から順に薄膜をエピタキシャル成長させて最終的に単結晶の強誘電体薄膜を形成する方法と異なり、非晶質膜の積層体を同時にアニールする方法では、上述したミスフィットの利用が不可能である。このため、同公報に記載されたアニールを利用する方法では、強誘電体薄膜の単結晶化が難しいか、不可能であると思われる。実際、同公報の実施例7~9には、c軸長比は記載されておらず、单一配向膜が得られた旨の記載もない。

【0035】このように、本発明はMgO基板上の強誘電体薄膜の応力を制御する従来の技術とは異なり、S*i*単結晶基板上において強誘電体薄膜、特にPbTiO₃薄膜をエピタキシャル膜として形成することを可能としたものであり、従来なし得なかった効果を実現するものである。

【0036】本発明により得られる自発分極値の大きな強誘電体薄膜は、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器、光スイッチOEC、分極反転を利用する記録媒体などの各種分野において、優れた特性を発揮する。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0038】強誘電体薄膜

結晶格子の歪み

本発明の強誘電体薄膜は、S*i*単結晶基板上に形成されたエピタキシャル薄膜である。本発明の強誘電体薄膜において、S*i*単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ_F面とし、Z_F面間の距離をz_Fとし、強誘電体薄膜構成材料のバルク状態でのZ_F面間の距離をz_{F0}としたと

き、

$$0.980 \leq z_F/z_{F0} \leq 1.010$$

であり、好ましくは

$$0.982 \leq z_F/z_{F0} \leq 1.010$$

である。そして、強誘電体材料が後述する BaTiO₃ または希土類元素含有チタン酸鉛であるときには

$$0.988 \leq z_F/z_{F0}$$

であることがより好ましく、 PbTiO₃ であるときには

$$z_F/z_{F0} \leq 1.000$$

であることがより好ましい。このように、本発明の強誘電体薄膜では、バルク状態に対し Z_F面の間隔がほとんど同じであるか、長くなるように結晶格子が歪んでいる。

【0039】結晶格子の歪みがゼロに近い強誘電体薄膜、すなわち応力がほとんど生じていない強誘電体薄膜では、応力緩和が生じず、したがって、自発分極は経時変化を生じない。また、強誘電体薄膜結晶にドメイン構造や欠陥が生じないので、高品質の結晶が得られる。また、 z_F/z_{F0} が 1 を超えている強誘電体薄膜には圧縮応力が生じているので、自発分極の値が大きくなる。

【0040】これに対し、薄膜化したときに Z_F面の間隔が短くなりすぎると、すなわち膜面内において二次元引っ張り応力が大きくなりすぎると、上述したように自発分極の値が小さくなってしまう。一方、 Z_F面の間隔に上限を設ける理由は以下のとおりである。Z_F面の間隔が広くなるほど、 Z_F面内に存在する結晶軸間の距離が小さくなるので、 Z_F面内における二次元圧縮応力が大きくなる。その結果、図 1 に示されるように自発分極値が大きくなるので、好ましい。しかし、本発明では、熱膨張係数の小さい Si 基板を用いるため、強誘電体薄膜形成後に圧縮応力が存在していたとしても、室温まで冷却する際に圧縮応力が緩和されてしまう。このため、室温において上記範囲を超える圧縮応力を得ようすると、強誘電体薄膜形成時に圧縮応力が著しく大きくなるようにしなければならず、形成条件に無理が生じ、エピタキシャル膜の形成が不可能となってしまう。このような理由から、 Si 基板を用いる本発明では、 Z_F面の間隔を表す z_F/z_{F0} の上限を上記値とする。

【0041】厚さ

強誘電体薄膜の厚さは、一般に、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 75 nm 以下、さらに好ましくは 50 nm 以下、最も好ましくは 20 nm 以下であるが、 PbTiO₃ 薄膜をエピタキシャル膜とする場合には、 30 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下である。強誘電体薄膜形成後に室温まで冷却したときに、 Z_F面の間隔が上記したようにバルク材料とほぼ同じとなるか、バルク材料より広くなるように結晶格子が歪んでいるためには、強誘電体薄膜形成時に膜面内において圧縮応力が生じていなければならない。この圧縮応力は、ミスフィットを膜の弾性

歪みで吸収することにより生じさせることができる。強誘電体薄膜が厚すぎると、エピタキシャル成長時にミスフィットを弾性歪みで吸収できず、転位による歪み吸収が行われるようになり、膜面内の二次元圧縮応力を効果的に生じさせることができなくなる。圧縮応力を生じさせるためには強誘電体薄膜が薄いほうがよいが、強誘電性は結晶格子の骨格と原子の配置とに依存して発現するため、厚さは最低でも 2 nm (5 格子分)、好ましくは 5 nm は必要と考えられる。

10 【0042】強誘電体材料

強誘電体薄膜に用いる材料は特に限定されず、強誘電性を有するものから適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0043】(A)ペロブスカイト型材料： BaTiO₃； PbTiO₃、希土類元素含有チタン酸鉛、 PZT (ジルコンチタン酸鉛)、 PLZT (ジルコンチタン酸ランタン鉛) 等の Pb 系ペロブスカイト化合物； Bi 系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

20 【0044】(B)タンゲステンブロンズ型材料： SBN (ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、 PBN (ニオブ酸鉛バリウム) 等のタンゲステンブロンズ型酸化物など。

【0045】(C)YMnO₃系材料： 希土類元素 (Sc および Y を含む) と Mn と O を含み、六方晶系 YMnO₃ 構造をもつ酸化物など。例えば、 YMnO₃、 HoMnO₃ 等。

【0046】以下、これらの強誘電体材料について説明する。

【0047】(A)ペロブスカイト型材料のうち、 BaTiO₃ や、 PbTiO₃ 等の鉛系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 ABO₃ で表される。ここで、 A および B は各々陽イオンを表す。A は Ca、 Ba、 Sr、 Pb、 K、 Na、 Li、 La および Cd から選ばれた 1 種以上であることが好ましく、 B は Ti、 Zr、 Ta および Nb から選ばれた 1 種以上であることが好ましい。

本発明では、これらのうちから、使用温度において強誘電性を示すものを目的に応じて適宜選択して用いればよい。

【0048】こうしたペロブスカイト型化合物における比率 A/B は、好ましくは 0.8 ~ 1.3 であり、より好ましくは 0.9 ~ 1.2 である。

【0049】A/B をこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、 A/B が 0.8 未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、また A/B が 1.3 を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまふ。このような A/B は、成膜条件を制御することによって実現する。

【0050】なお、本明細書では、 PbTiO₃ などの 50 ように ABO_x における O の比率 x をすべて 3 として表

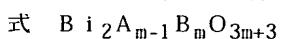
示してあるが、 x は3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、 x の値は、通常、2.7~3.3程度である。なお、A/Bは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0051】本発明で用いる ABO_3 型のペロブスカイト化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_xB_{0.5}O_3$ 、 $A(B'_{0.67}B''_{0.33})O_3$ 、 $A(B'_{0.33}B''_{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{3+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{2+})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+})O_2.75$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+})O_2.75$ 等のいずれであってもよい。

【0052】具体的には、PZT、PLZT等のPb系ペロブスカイト化合物、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、およびこれらの固溶体等である。

【0053】なお、上記PZTは、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系の固溶体である。また、上記PLZTは、PZTにLaがドープされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、 $(Pb_{0.89-0.91}La_{0.11-0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ で示される。

【0054】また、層状ペロブスカイト化合物のうちBi系層状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、 m は1~5の整数、Aは、Bi、Ca、Sr、Ba、Pbおよび希土類元素(ScおよびYを含む)のいずれかであり、Bは、Ti、TaおよびNbのいずれかである。具体的には、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0055】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、チタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、PLZT、PZT、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛等であり、より好ましいものは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、PZT、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛であり、特に好ましいものは、 $PbTiO_3$ 、R(Rは、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Cd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有する希土類元素含有チタン酸鉛である。特に $PbTiO_3$ は、自発分極、誘電率、キューリー点の点でメモリに好適である。そして、本発明では、従来は不可能であった $PbTiO_3$ のエピタキシャル膜化を実現できる。エピタキシャル膜化により、單一配向ではない従来の $PbTiO_3$ 薄膜で問題であった

リークや、分極反転による疲労特性の悪さが改善でき、 $PbTiO_3$ 本来の高特性を利用できる。

【0056】本発明では、希土類元素含有チタン酸鉛として、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti = 0.8 \sim 1.3,$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲、好ましくは

$$(Pb+R)/Ti = 0.9 \sim 1.2,$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.7 \sim 0.97$$

10 の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特願平8-186625号に開示されている。希土類元素を上記比率でPbTiO₃に添加することにより、Ecを低下させることができ、しかも、それに伴なう残留分極値Prの減少を抑えることが可能となる。また、上記組成では、半導体化を生じさせにくい希土類元素を添加するので、リークのより少ない強誘電体薄膜が実現する。また、本発明者らは、添加する希土類元素の種類と量とが、分極反転の疲労特性に影響していることをついた。上記組成20 では、希土類元素の種類と量とを最適なものとしてあるので、繰り返し特性に優れた強誘電体薄膜が実現する。

【0057】Rは、 $PbTiO_3$ 材で構成される基本ペロブスカイトのAサイトに位置するPbと置換し、結晶を変形させる。 $PbTiO_3$ は、a軸:3.897Å、c軸:4.147Åの正方晶型のペロブスカイト構造であり、c軸方向に分極軸を持つ。この結晶変形は、a軸とc軸との比を減少させて、わずかに自発分極を減少させるが、分極反転に必要とされる電圧(Ec)を低下させることができる。一方、R以外の希土類元素、例えば、Ceでは、 $PbTiO_3$ のBサイトに位置する元素と置換するので、結晶の変形が効果的に行えず、自発分極が極端に低下するためデバイス応用に好ましくない。

【0058】希土類元素含有チタン酸鉛において、 $(Pb+R)/Ti$ が小さすぎると結晶性の改善効果が望めなくなり、 $(Pb+R)/Ti$ が大きすぎると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。また、 $(Pb+R)/Ti$ を上記範囲とすることにより、良好な誘電特性が得られる。Pb/(Pb+R)が小さすぎると、自発分極が小さくなってしまうと同時に誘電率も1000以上と40 大きくなってしまう。一方、Pb/(Pb+R)が大きすぎると、希土類元素の添加効果、すなわちEcの低下効果が不十分となる。 $Pb/(Pb+R)$ を上記範囲とすることは、強誘電体薄膜の形成条件を後述するように制御することによって容易に実現できる。Pb、TiおよびRの含有率は、蛍光X線分析法により求めることができる。

【0059】チタン酸鉛は、一般にPb:Ti:O=1:1:3であるが、本発明では添加するRの種類および量によって酸素の比率は異なり、通常、2.7~3.5程度である。

【0060】なお、希土類元素含有チタン酸鉛では、Tiの60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0061】(B)タングステンプロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLando it-Borenste inVol.16記載のタングステンプロンズ型材料が好ましい。具体的には、
(Ba, Sr)Nb₂O₆、(Ba, Pb)Nb₂O₆、PbNb₂O₆、PbTa₂O₆、BaTa₂O₆、PbNb₄O₁₁、PbNb₂O₆、SrNb₂O₆、BaNb₂O₆等やこれらの固溶体が好ましく、特に、SBN{(Ba, Sr)Nb₂O₆}やPBN{(Ba, Pb)Nb₂O₆}、が好ましい。

【0062】(C)YMnO₃系材料は、化学式RMnO₃で表せる。Rは希土類元素(SrおよびYを含む)から選ばれた1種以上であることが好ましい。YMnO₃系材料における比率R/Mnは、好ましくは0.8~1.2であり、より好ましくは0.9~1.1である。このような範囲にすることにより、絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、強誘電特性を改善することができる。これに対し、比率R/Mnが0.8未満、1.2をこえる範囲では、結晶性が低下する傾向がある。また特に、比率R/Mnが1.2をこえる範囲では、強誘電性が得られず、常誘電的特性になる傾向があり、分極を利用した素子への応用が不可能になってくることがある。このようなR/Mnは、成膜条件を制御することによって実現する。なお、R/Mnは、蛍光X線分析法から求めることができる。YMnO₃系材料の誘電率は、バルクで10~50程度、薄膜で10~100程度である。

【0063】本発明に用いることが好ましいYMnO₃系材料は、結晶構造が六方晶系のものである。YMnO₃系材料は、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものとが存在する。強誘電性を得るために、六方晶系の結晶材料とする必要がある。具体的には、組成が実質的にYMnO₃、HoMnO₃、ErMnO₃、YbMnO₃、TmMnO₃、LuMnO₃であるものか、これらの固溶体などである。

【0064】結晶配向

強誘電体薄膜は、分極軸が基板面と垂直方向に配向した結晶化膜であることが望ましいが、本発明では後述するようなエピタキシャル膜を形成することができるので、極めて優れた強誘電体特性が実現する。具体的には、ペロブスカイト型材料では(001)配向のエピタキシャル膜とすることが可能であり、タングステンプロンズ型材料では(001)配向のエピタキシャル膜とすることが可能であり、六方晶YMnO₃系材料では(0001)配向のエピタキシャル膜とすることが可能である。

【0065】ペロブスカイト型材料から構成される強誘電体薄膜は、Si(100)基板の表面に形成することが好ましい。この場合の強誘電体薄膜とSi基板との好

ましい結晶軸方位関係は、以下の通りである。なお、Siは立方晶である。強誘電体薄膜が(001)単一配向である場合、強誘電体[100]//Si[010]である。すなわち、強誘電体薄膜とSi基板とは、面内に存在する軸同士も平行であることが好ましい。

【0066】タングステンプロンズ型材料から構成される強誘電体薄膜も、Si(100)基板の表面に形成することが好ましい。この場合の強誘電体薄膜とSi基板との好ましい結晶軸方位関係は、強誘電体[100]//Si[010]である。

【0067】六方晶YMnO₃系材料から構成される(0001)配向の強誘電体薄膜は、Si(111)基板の表面に形成することが好ましい。ただし、後述するように(111)配向のバッファ薄膜や(111)配向の電極層を設ければ、Si(100)基板上に(0001)配向の六方晶YMnO₃系強誘電体薄膜を形成することができる。

【0068】なお、本明細書においてエピタキシャル膜とは、第一に、単一配向膜である必要がある。この場合の単一配向膜とは、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、(001)単一配向膜、すなわちc面単一配向膜では、膜の2θ-θX線回折で(00L)面以外の反射ピークの強度が、(00L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。なお、本明細書において(00L)は、(001)や(002)などの等価な面を総称する表示である。また、同様に、(100)単一配向膜では(100)面や(200)面などの等価な面すべての反射について考え、(111)単一配向膜では(111)面や(222)面などの等価な面すべての反射について考える。

第二に、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともに揃って配向している必要がある。このような配向は、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示すことで確認できる。これらの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0069】バッファ薄膜

強誘電体薄膜をペロブスカイト型材料、タングステンプロンズ型材料またはYMnO₃系材料から構成する場合、強誘電体薄膜と基板との間には、以下に説明する酸化物中間層および/または電極層をバッファ薄膜として設ける。バッファ薄膜とは、上述したように、強誘電体薄膜の応力制御のために基板と強誘電体薄膜との間に設けられる薄膜である。なお、酸化物中間層は、絶縁体としても機能する。

【0070】強誘電体薄膜がペロブスカイト型材料またはタングステンブロンズ型材料から構成される場合、酸化物中間層は、下記酸化ジルコニウム系層からなるか、さらに下記希土類酸化物系層または下記ペロブスカイト下地層を含むか、下記希土類酸化物系層および下記ペロブスカイト下地層の両方を含むことが好ましい。積層順序は、

酸化ジルコニウム系層→強誘電体薄膜
であるか、

酸化ジルコニウム系層→希土類酸化物系層→強誘電体薄膜
であるか、

酸化ジルコニウム系層→ペロブスカイト下地層→強誘電体薄膜
であるか、

酸化ジルコニウム系層→希土類酸化物系層→ペロブスカイト下地層→強誘電体薄膜
である。

【0071】強誘電体薄膜が Y Mn O_3 系材料から構成される場合、酸化物中間層は酸化ジルコニウム系層または希土類酸化物系層から構成されることが好ましい。

【0072】バッファ薄膜としての電極層は、基板と強誘電体薄膜との間に設けられる。上記した酸化物中間層を設ける場合には、電極層は酸化物中間層と強誘電体薄膜との間に設けられる。

【0073】バッファ薄膜としての電極層は、金属から構成されることが好ましいが、金属以外の導電性材料で構成されていてもよい。電極層は、強誘電体薄膜の下側の電極として機能する。また、電極層は、強誘電体薄膜との間の格子整合性が良好なので、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られる。

【0074】バッファ薄膜において、 Sr 単結晶基板表面の結晶面に平行な結晶面を Z_B 面とし、この Z_B 面の面内における格子定数を x_B とし、強誘電体薄膜構成材料のバルク状態での前記 Z_F 面の面内における格子定数を x_{F0} としたとき、強誘電体薄膜形成時の温度において x_B および x_{F0} は、

$$\text{式 } 1.000 < m \times x_{F0} / n \times x_B \leq 1.050$$

を満足することが好ましく、

$$\text{式 } 1.000 < m \times x_{F0} / n \times x_B \leq 1.020$$

を満足することがより好ましく、

$$\text{式 } 1.005 \leq m \times x_{F0} / n \times x_B \leq 1.010$$

を満足することがさらに好ましい。上記式において、 n および m は1以上の整数である。 $x_{F0} > x_B$ の場合、 $m = n = 1$ としたときに上記式を満足することが好ましいが、 $m < n$ であってもよい。この場合の m と n との組み合わせ(m, n)は、例えば(2, 3)、(2, 5)、(3, 4)、(3, 5)、(4, 5)などが好ましい。一方、 $x_{F0} < x_B$ のときは、 $m > n$ とする必要がある。この場合の(m, n)としては、例えば(3, 2)、

(5, 2)、(4, 3)、(5, 3)、(5, 4)などが好ましい。これら以外の組み合わせでは、強誘電体薄膜のエピタキシャル成長による圧縮応力蓄積が難しくなる。なお、複合ペロブスカイト型化合物を用いた場合の(m, n)も上記と同様であるが、この場合の格子定数 x_B 、 x_{F0} には、単純ペロブスカイト構造を基本とした単位格子の格子定数を用いる。なお、複合ペロブスカイト型化合物自体の格子定数は、その単位格子の整数倍(通常、最大5倍程度)である。

10 【0075】このような条件を満足する強誘電体薄膜とバッファ薄膜とを選択することにより、強誘電体薄膜の形成温度において強誘電体薄膜の格子とバッファ薄膜の格子との間のミスマッチを利用し、形成温度で強誘電体薄膜面内に二次元圧縮応力を生じさせることができる。膜形成時に二次元圧縮応力が生じているため、冷却時に Si 基板との間の熱膨張率の差により生じる二次元引っ張り応力をキャンセルすることができる。このため、条件を合わせることにより無応力状態の強誘電体薄膜または圧縮応力を有する強誘電体薄膜を得ることが可能となるので、自発分極値の大きな強誘電体薄膜を実現することができる。

20 【0076】上記式において $m \times x_{F0} / n \times x_B$ が1以下になると、冷却時に生じる引っ張り応力をキャンセルできなくなり、本発明の効果が得られない。一方、 $m \times x_{F0} / n \times x_B$ が大きすぎると、バッファ薄膜上に強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることができ難くなり、強誘電体薄膜に所定の圧縮応力を生じさせることが難しくなる。

【0077】例えば、バッファ薄膜材料として後述する30 ZrO_2 を用い、強誘電体薄膜材料として BaTiO_3 を用いた場合、600°Cで Si 基板上に形成した ZrO_2 (001)膜の面内の格子定数(x_B)は0.519nmであり、600°Cでの BaTiO_3 バルク材料の格子定数(x_{F0})は0.403nmである。したがって、格子定数のずれ(ミスマッチ)は、

$$x_{F0} / x_B = 0.776$$

となり、上記式において n および m をいずれも1としたときには上記式を満足しない。しかし、実際はそれぞれの整数倍(BaTiO_3 4格子と ZrO_2 3格子)で格子

40 整合する。すなわち、上記式において $m = 4$ かつ $n = 3$ とすれば、

$$1.612 / 1.557 = 1.035$$

となり、上記式を満足する。

【0078】以下、バッファ薄膜として用いられる酸化物中間層および電極層について詳細に説明する。

【0079】酸化物中間層

酸化ジルコニウム系層

酸化ジルコニウム系層は、酸化ジルコニウムを主成分とするか、希土類元素(Sc および Y を含む)により安定化された酸化ジルコニウム(安定化ジルコニア)を主成

分とする。この層を設けることにより、その上に設けられる電極層や強誘電体薄膜の剥離を防止できる。また、この層は、強誘電体との格子整合性がよいため、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られる。

【0080】酸化ジルコニウムおよび安定化ジルコニアは、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (R はScおよびYを含む希土類元素である)で表わされる組成のものが好ましい。 x および δ については、後述する。 R としては、Y、Pr、Ce、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0081】酸化ジルコニウム系層は、単一の結晶配向を有していることが望ましい。これは、複数の結晶面を有する層においては粒界が存在するため、その上の電極層や強誘電体薄膜のエピタキシャル成長が不可能になるためである。具体的には、(001)配向の電極層や強誘電体薄膜を形成しようとする場合、酸化ジルコニウム系層は、正方晶または单斜晶の(001)単一配向であるか、立方晶の(100)単一配向であることが好ましく、また、(111)配向の電極層や(0001)配向の強誘電体薄膜を形成しようとする場合、酸化ジルコニウム系層は(111)単一配向であることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。このような良好な結晶性の酸化ジルコニウム系層が形成できれば、粒界による物理量の搅乱等がなくなり、酸化ジルコニウム系層上に良質の電極層や強誘電体薄膜が得られる。

【0082】Si(100)基板表面に、酸化物中間層($Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$)が積層されているとき、これらの結晶方位関係は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (001) // Si(100)であることが好ましい。

【0083】また、Si(111)基板表面に、酸化物中間層($Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$)が積層されているとき、これらの結晶方位関係は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (111) // Si(111)であることが好ましい。

【0084】 ZrO_2 は高温から室温にかけて立方晶 → 正方晶 → 单斜晶と相転移を生じる。立方晶を安定化するために希土類元素を添加したものが、安定化ジルコニアである。 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 膜の結晶性は x の範囲に依存する。Jpn.J.App1.Phys.27(8)L1404-L1405(1988)に報告されているように、 x が0.2未満である組成域では正方晶または单斜晶の結晶になる。これまで、 x が0.2以上の立方晶領域では単一配向のエピタキシャル膜が得られている。ただし、 x が0.75を超える領域では、立方晶ではあるが、例えば(100)単一配向は得られず、(111)配向の結晶が混入する。一方、正方晶または单斜晶となる領域では、J.App1.Phys.58(6)2407-2409(1985)にも述べられているように、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0085】したがって、立方晶(100)単一配向と

するためには、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において x は0.2～0.75であることが好ましい。この場合の x のより好ましい範囲は、0.2～0.50である。酸化ジルコニウム系層がエピタキシャル膜であれば、その上に形成される電極層や強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させやすい。一方、(111)基板を用いて(111)単一配向とする場合には、 x は0.75超であってよい。なお、 x が1のときは、後述する希土類酸化物層となる。

【0086】安定化ジルコニアが含む希土類元素は、Si基板の格子定数および酸化ジルコニウム系層上に設けられる層の格子定数と、酸化ジルコニウム系層の格子定数とを好ましくマッチングさせるために、その種類および添加量が選択される。希土類元素の種類を固定したまま x を変更すれば格子定数を変えることができるが、 x だけの変更ではマッチングの調整可能領域が狭い。ここで、例えばYに替えてPrを用いると、格子定数を大きくすることが可能であり、マッチングの最適化が容易となる。

【0087】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式 ZrO_2 で表わされるが、希土類元素を添加した酸化ジルコニウムは、添加した希土類元素の種類、量および価数により酸素の量が変化し、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における δ は、通常、0～0.5となる。

【0088】 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において x が0.2未満である領域、特に、酸素を除く構成元素中における Zr の比率が9.3mol%を超える高純度の組成域では、上述したように結晶性が良好とはならず、また、良好な表面性も得られていなかった。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する製造方法を適用することにより、上記した単一配向、さらにはエピタキシャル成長が可能となり、表面性も良好な値が得られることがわかった。高純度の ZrO_2 膜は、絶縁抵抗が高くなり、リーク電流が小さくなることから、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。

【0089】したがって、良好な結晶性および表面性が得られる場合には、酸化ジルコニウム系層中の酸素を除く構成元素中における Zr の比率は、好ましくは9.3mol%超、より好ましくは9.5mol%以上、さらに好ましくは9.8mol%以上、最も好ましくは9.9.5mol%以上である。酸素および Zr を除く構成元素は、通常、希土類元素やPなどである。なお、 Zr の比率の上限は、現在のところ9.9.9mol%程度である。また、現在の高純度化技術では ZrO_2 と HfO_2 との分離は難しいので、 ZrO_2 の純度は、通常、 $Zr+Hf$ での純度を指している。したがって、本明細書における ZrO_2 の純度は、 Hf と Zr とを同元素とみなして算出された値であるが、 HfO_2 は本発明における酸化ジルコニウム系層において ZrO_2 と全く同様に機能するため、問題はない。

【0090】なお、酸化物中間層を形成する場合、酸化

物中間層中の酸素が Si 等からなる基板の表面付近に拡散し、基板表面付近が浅く（例えば 5 nm 程度以下）酸化されて SiO_2 などの酸化層が形成されることがある。また、成膜の方法によっては、酸化物中間層形成時に Si 等の基板の表面に Si 酸化物層等が残留する場合がある。

【0091】希土類酸化物系層

希土類酸化物系層は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu の少なくとも 1 種、特に、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho および Er の少なくとも 1 種を含有する希土類酸化物から実質的に構成されていることが好ましい。なお、2 種以上の希土類元素を用いるとき、その比率は任意である。

【0092】希土類酸化物系層は、基板の面配向によらず (111) 配向を示す。すなわち、例えば、Si (100) 基板でも Si (111) 基板でも立方晶 (111) 配向となる。このため、 $Y Mn O_3$ 系材料から構成される強誘電体薄膜を形成する場合に好適である。

【0093】希土類酸化物系層としては、特に Sc_2O_3 (111) 層が好ましい。 Sc_2O_3 (111) の格子定数 0.3418 nm に対し $Y Mn O_3$ (0001) 層面内の Mn の配列間隔は 0.3540 nm であるため、両者が格子整合して、ミスフィットによる圧縮応力が $Y Mn O_3$ (0001) 層形成時に発生する。

【0094】ただし、希土類酸化物系層を (001) 配向の酸化ジルコニウム系層の上に形成した積層構造の場合には、希土類酸化物系層は (001) 配向となるので、この場合は、ペロブスカイト型材料またはタンゲステンブロンズ型材料から構成される強誘電体薄膜の形成に好適である。酸化物中間層として上記した安定化ジルコニアを用いたときには、C-V 特性にヒステリシスがみられ、この点において ZrO_2 高純度膜に劣る。この場合、酸化ジルコニウム系層上に希土類酸化物系層を積層することにより、C-V 特性のヒステリシスをなくすことができる。また、希土類酸化物系層を積層することにより、強誘電体薄膜との間での格子整合のマッチングがより良好となる。希土類酸化物系層が積層されている場合、酸化ジルコニウム系層は、元素分布が均一な膜であってもよく、膜厚方向に組成が変化する傾斜構造膜であってよい。傾斜構造膜とする場合、基板側から希土類酸化物系層側にかけて、酸化ジルコニウム系層中の希土類元素含有率を徐々または段階的に増大させると共に、Zr 含有率を徐々または段階的に減少させる。このような傾斜構造膜とすることにより、酸化ジルコニウム系層と希土類酸化物系層との間の格子のミスフィットが小さくなるか、あるいは存在しなくなり、希土類酸化物系層を高結晶性のエピタキシャル膜とすることが容易となる。このような積層構造の場合、希土類酸化物系層に添加する希土類元素は、酸化ジルコニウム系層に添加す

る希土類元素と同一のものを用いることが好ましい。

【0095】酸化ジルコニウム系層および希土類酸化物系層には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、これらの層に Ca や Mg などのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、Al および Si は、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Ni などの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位（トラップ準位）を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0096】ペロブスカイト下地層

ペロブスカイト下地層は、強誘電体薄膜の説明において述べた ABO_3 型のペロブスカイト型化合物から構成される。ペロブスカイト下地層は、ペロブスカイト型化合物またはタンゲステンブロンズ型化合物からなる強誘電体薄膜の結晶性を高めるために、必要に応じて設けられる。ペロブスカイト下地層の構成材料は、好ましくは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ またはこれらの固溶体であり、20 より好ましくは $BaTiO_3$ である。ペロブスカイト下地層は、酸化ジルコニウム系層や希土類酸化物系層との間の格子整合性が良好であって、かつ強誘電体薄膜構成材料とは異なる化合物から構成される。

【0097】例えば、前述した希土類含有チタン酸鉛からなる強誘電体薄膜を、酸化ジルコニウム系層または希土類酸化物系層に接して形成する場合、前述した好ましい結晶配向を有する強誘電体薄膜を得ることは難しいが、 $BaTiO_3$ 等からなるペロブスカイト下地層を介して希土類含有チタン酸鉛の強誘電体薄膜を形成することにより、目的とする結晶配向を実現することができる。

【0098】また、後述する電極層を、酸化ジルコニウム系層または希土類酸化物系層に接して形成する場合、後述するような正方晶 (001) 配向または立方晶 (100) 配向の電極層を得ることは難しいが、 $BaTiO_3$ 等からなるペロブスカイト下地層を介して電極層を形成することにより、目的とする結晶配向を実現することができる。

【0099】ペロブスカイト下地層は、正方晶であるときは (001) 単一配向、すなわち基板表面と平行に c 軸が単一に配向したものであることが好ましく、立方晶であるときは (100) 単一配向、すなわち基板表面と平行に a 軸が単一に配向したものであることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。

【0100】そして、酸化ジルコニウム系層とペロブスカイト下地層との結晶方位関係は、ペロブスカイト (001) // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (001) // Si (100)、かつペロブスカイト [100] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] であることが好ましい。

なお、これは各層が正方晶の場合であるが、各層が立方晶である場合でも、膜面内において軸同士が平行であることが好ましいという点では同様である。

【0101】電極層

電極層を構成する金属としては、 Λ u、P t、I r、O s、R e、P d、R hおよびR uの少なくとも1種を含有する金属単体または合金が好ましい。金属以外の導電性材料としては、導電性酸化物が好ましく、特に、以下の導電性酸化物を含む材料が好ましい。

【0102】Na C 1型酸化物：T i O_{1-x}VO_x,Nb_{0,1}O_{1-x}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x<1),LiVO₂等。

【0103】スピネル型酸化物：L iT₂O₄,L iM_xT i_{2-x}O₄(ここで、M=Li,A1,Cr,0<x<2),L i_{1-x}M_xT i₂O₄(ここで、M=Mg,Mn,0<x<1),LiV₂O₄,Fe₃O₄等。

【0104】ペロブスカイト型酸化物：ReO₃,W_{0,3},M_xReO₃(ここで、M金属,0<x<0.5),M_xWO₃(ここで、M=金属,0<x<0.5),A₂P₈W₃₂O₁₁₂(ここで、A=K,Rb,Tl),Na_xTa_yW_{1-y}O₃(ここで、0≤x<1,0<y<1),RNbO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),Na_{1-x}Sr_xNbO₃(ここで、0≤x≤1),RT iO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),Ca_{n+1}T i_nO_{3n+1-y}(ここで、n=2,3,...,y>0),CaV_{0,3},SrV_{0,3},R_{1-x}Sr_xV_{0,3}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),R_{1-x}Ba_xV_{0,3}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),Sr_{n+1}V_nO_{3n+1-y}(ここで、n=1,2,3,...,y>0),Ba_{n+1}V_nO_{3n+1-y}(ここで、n=1,2,3,...,y>0),R₄BaCu₅O_{13-y}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤y),R₅SrCu₆O₁₅(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),R₂SrCu₂O_{6,2}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),R_{1-x}Sr_xV_{0,3}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),CaCrO₃,SrCrO₃,RMnO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),R_{1-x}Sr_xMnO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),R_{1-x}Ba_xMnO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),Ca_{1-x}R_xMnO_{3-y}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1,0≤y),CaFeO₃,SrFeO₃,BaFeO₃,SrCoO₃,BaCoO₃,RCoO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),R_{1-x}Sr_xCoO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),R_{1-x}Ba_xCoO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1),RN iO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),RCuO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),RNbO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),Nb₁₂O₂₉,CaRuO₃,Ca_{1-x}R_xRu_{1-y}Mn_yO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)、0≤x≤1,0≤y≤1),SrRuO₃,Ca_{1-x}Mg_xRuO₃(ここで、0≤x≤1),Ca_{1-x}Sr_xRuO₃(ここ

で、0<x<1),BaRuO₃,Ca_{1-x}Ba_xRuO₃(ここで、0<x<1),(Ba,Sr)RuO₃,Ba_{1-x}K_xRuO₃(ここで、0<x≤1),(R,Na)RuO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),(R,M)RhO₃(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),M=Ca,Sr,Ba),SrIrO₃,BaPbO₃,(Ba,Sr)PbO_{3-y}(ここで、0≤y<1),BaPb_{1-x}B_xO₃(ここで、0<x≤1),Ba_{1-x}K_xB_iO₃(ここで、0<x≤1),Sr(Pb,Sb)O_{3-y}(ここで、0≤y<1),Sr(Pb,Bi)O_{3-y}(ここで、0≤y<1),Ba(Pb,Sb)O_{3-y}(ここで、0≤y<1),Ba(Pb,Bi)O_{3-y}(ここで、0≤y<1),MMoO₃(ここで、M=Ca,Sr,Ba),(Ba,Ca,Sr)TiO_{3-x}(ここで、0≤x),等。

【0105】層状ペロブスカイト型酸化物(K₂NiF₄型を含む)：R_{n+1}N_iO_{3n+1}(ここで、R : Ba,Sr,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,n=1~5の整数),R_{n+1}Cu_nO_{3n+1}(ここで、R : Ba,Sr,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,n=1~5の整数),Sr₂RuO₄,Sr₂RhO₄,Ba₂RuO₄,Ba₂RhO₄,等。

【0106】パイロクロア型酸化物：R₂V₂O_{7-y}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),0≤y<1),Tl₂Mn₂O_{7-y}(ここで、0≤y<1),R₂Mo₂O_{7-y}(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),0≤y<1),R₂Ru₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),Bi_{2-x}Pb_xPt_{2-x}Ru_xO_{7-y}(ここで、0≤x≤2,0≤y<1),Pb₂(Ru,Pb)O_{7-y}(ここで、0≤y<1),R₂Rh₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),R₂Pd₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),R₂Re₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),R₂Os₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),R₂Ir₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1),R₂Pt₂O_{7-y}(ここで、R : Tl,Pb,Bi,Cd,希土類(ScおよびYを含む))のうち一種類以上,0≤y<1)等。

【0107】その他の酸化物：R₄Re₆O₁₉(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),R₄Ru₆O₁₉(ここで、R : 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),Bi₃Ru₃O₁₁,V₂O₃,Ti₂O₃,Rh₂O₃,VO₂,CrO₂,MoO₂,W_{0,2},ReO₂,RuO₂,RhO₂,OsO₂,IrO₂,PtO₂,PdO₂,V₃O₅,V_nO_{2n-1}(n=4から9の整数),SnO_{2-x}(ここで、0≤x<1),La₂Mo₂O₇,(M,Mo)(ここで、M=Na,K,Rb,Tl),Mo_nO_{3n-1}(n=4,8,9,10),Mo₁₇O₄₇,Pd_{1-x}Li_xO(ここで、x≤0.1)等。Inを含む酸化物。

【0108】これらのうち特に、Inを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物が好ましく、特にIn₂O₃,In₂O₃(Snドープ)、RCOO₃,RMnO₃,RNiO₃,R₂CuO₄、(R,Sr)COO₃、(R,Sr,Ca)RuO₃、(R,Sr)RuO₃、SrRuO₃、(R,Sr)MnO₃(Rは、YおよびSc

を含む希土類)、およびそれらの関連化合物が好ましい。

【0109】(001)配向の強誘電体薄膜を形成しようとする場合、電極層は正方晶(001)単一配向であるか、立方晶(100)単一配向であることが好ましく、また、六方晶(0001)配向の強誘電体薄膜を形成しようとする場合、電極層は(111)単一配向であることが好ましく、いずれの場合でも電極層はエピタキシャル膜であることがより好ましい。

【0110】正方晶(001)配向または立方晶(100)配向の電極層を形成しようとする場合、酸化物中間層は(001)配向であることが好ましく、(111)配向の電極層を形成しようとする場合、酸化物中間層は(111)配向であることが好ましい。ただし、電極層が金属から構成される場合には、(001)配向のバッファ薄膜上に(111)配向の電極層を形成することができる。電極層が金属から構成される場合に電極層を確実に(001)配向とするためには、上記したペロブスカイト下地層を設けることが好ましい。

【0111】Si単結晶基板、電極層および強誘電体薄膜の間の結晶軸方位関係は、ペロブスカイトまたはタンゲステンブロンズ[100]//電極層[100]//Si[010]であることが好ましい。また、面方位関係はペロブスカイトまたはタンゲステンブロンズ(001)//電極層(001)//Si(100)であることが好ましい。なお、これは電極層が正方晶の場合であるが、電極層が立方晶である場合でも、膜面内において軸同士が平行であることが好ましいという点では同様である。

【0112】電極層の比抵抗は、 $10^{-7} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。また、電極層は、超電導材料から構成されていてもよい。

【0113】基板

前述したように、Si単結晶基板としては、Si(100)面またはSi(111)面を表面に有するものを用いることが好ましい。

【0114】各層の結晶性、表面性および厚さ
バッファ薄膜、すなわち酸化物中間層を構成する各層および電極層は、その上に形成される層の結晶性を向上させるために、結晶性が良好かつ表面が分子レベルで平坦であることが好ましい。また、強誘電体薄膜も、上記した理由により、高結晶性で表面が平坦であることが好ましい。

【0115】各層の結晶性は、XRD(X線回折)における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、およびAFMで測定した表面粗さ(十点平均粗さ)で評価することができる。

【0116】強誘電体薄膜、電極層および酸化物中間層は、X線回折による(002)面の反射のロッキングカ

ーブの半値幅が 1.50° 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。また、AFMにより測定される表面粗さRz(十点平均粗さ、基準長さ500nm)は、酸化物中間層では好ましくは2nm以下、より好ましくは0.60nm以下であり、電極層では好ましくは10nm以下であり、強誘電体薄膜では2nm以下、好ましくは0.60nm以下である。なお、このような表面粗さは、各層の表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、基板全面にわたって各層を形成したときに、面積 10cm^2 以上の領域にわたって平均に分布した任意の10箇所以上を測定しての値である。本明細書において、薄膜表面の例えは80%以上でRzが2nm以下であるとは、上記のように10箇所以上を測定したときにその80%以上の箇所でRzが2nm以下であることを意味する。なお、表面粗さRzは、JIS B 0610に規定されている。

【0117】ロッキングカーブの半値幅およびRzの下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロッキングカーブの半値幅の下限値は、一般に 0.7° 程度、特に 0.4° 程度、上記Rzの下限値は0.10nm程度である。

【0118】また、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである場合、各層の結晶性および表面平坦性が優れることになる。

【0119】電極層の厚さは、一般に好ましくは50~500nm程度であるが、結晶性および表面性が損なわれない程度に薄いことが好ましい。

【0120】酸化物中間層の厚さは、一般に好ましくは5~500nm、より好ましくは10~50nmであるが、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。また、酸化物中間層を絶縁層として用いる場合の厚さは、50~500nm程度であることが好ましい。なお、酸化物中間層を多層構成とする場合、各層の厚さは0.5nm以上であることが好ましく、かつ酸化物中間層全体の厚さは上記範囲とすることが好ましい。

【0121】製造方法

強誘電体薄膜、酸化物中間層および電極層の形成方法は特に限定されず、Si基板上にこれらを単一配向膜やエピタキシャル膜として形成可能な方法であればよいが、好ましくは蒸着法、特に、特願平7-219850号、特願平7-240607号、特願平8-186625号等に開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【0122】以下、製造方法の具体例として、強誘電体薄膜に希土類元素含有チタン酸鉛を用いた場合について説明する。

【0123】強誘電体薄膜の形成方法

この製造方法を実施するにあたっては、図6に示したような蒸着装置1を用いることが望ましい。ここでは、PbTiO₃にGdを添加した組成であるPGT薄膜を例

に挙げて説明するが、他の希土類含有チタン酸鉛系強誘電体材料からなる薄膜も、同様にして製造することができる。

【0124】蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようにになっている。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ6を内蔵している。

【0125】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板2近傍でその分圧が高くなるようになっている。ホルダ3のさらに下方には、PbO蒸発部9、TiO_x蒸発部10および希土類元素蒸発部11が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するためのエネルギー供給装置（電子線発生装置、抵抗加熱装置等）が配置されている。

【0126】鉛蒸発源として酸化物（PbO）を用いる理由は、高温の基板上ではPbの蒸気圧が高いため、蒸発源にPbを用いると再蒸発して基板表面に付着しにくいが、PbOを用いると付着率が高まるからであり、TiO_xを用いる理由も、同様に付着率が高いからである。TiO_xの替わりにTiを用いた場合、TiはPbOよりも酸化されやすいため、PbOはTiに酸素を奪われてPbとなり、これが再蒸発してしまうので好ましくない。

【0127】なお、TiO_xにおけるxは、好ましくは $1 \leq x < 1.9$ 、より好ましくは $1 \leq x < 1.8$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq x \leq 1.75$ 、特に好ましくは $1.66 \leq x \leq 1.75$ である。このようなTiO_xは熱エネルギーを加えると真空槽内で溶融し、安定した蒸発速度が得られる。これに対しTiO₂は、熱エネルギーを加えると真空槽内で酸素を放出しながらTiO_xへと変化してゆくため、真空槽内の圧力変動が大きくなり、また、安定した蒸発速度が得られないため、組成制御が不可能である。

【0128】まず、上記ホルダに基板をセットする。基板材料には、前述した各種のものを用いることができるが、これらのうちではSi単結晶基板が好ましい。特にSi単結晶の(100)面を基板表面になるように用いることが好ましい。また、前記した酸化ジルコニウム系層、希土類酸化物系層、ペロブスカイト下地層、電極層などを形成した単結晶板を基板として用いることも好ましい。

【0129】この製造方法では、均質な強誘電体薄膜を大面積基板、例えば 10cm^2 以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、強誘電体薄膜を有

する電子デバイスや記録媒体を、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では 400cm^2 程度である。現状の半導体プロセスは2~8インチのSiウエハー、特に6インチタイプのウエハーを用いたものが主流であるが、この方法ではこれに対応が可能である。また、ウエハー全面ではなく、部分的にマスク等で選択して強誘電体薄膜を形成することも可能である。

【0130】次に、基板を真空中で加熱し、PbO、TiO_xおよびCdと、酸化性ガスとを基板表面上に供給することにより、強誘電体薄膜を形成していく。

【0131】加熱温度は、500~700°C、特に550~650°Cとすることが好ましい。500°C未満であると、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られにくい。700°Cを超えると、鉛蒸気と基板のSi等とが反応し、結晶性の鉛系強誘電体膜が得られにくい。また、Pt等の電極層上に強誘電体薄膜を形成する場合にも、Ptとの反応が生じてしまう。

【0132】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂、ラジカル酸素等を用いることができるが、酸化性ガスの一部または大部分をラジカル化した酸素とすることが好ましい。

【0133】ここでは、ECR酸素源によるラジカル酸素を用いる場合について説明する。

【0134】真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しながら、ECR酸素源から大部分がラジカル化した酸素ガスを真空蒸着槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素分圧は、 10^{-3} ~ 10^{-1}Torr 程度であることが好ましい。酸素分圧の上限を 10^{-1}Torr としたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍だけに高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ないガス導入量で基板上の反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は 10^{-4} ~ 10^{-6}Torr の低い圧力になっている。

酸素ガスの供給量は、2~50cc/分、好ましくは5~25cc/分である。酸素ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因により決まるので、あらかじめ適当な供給量を求めておく。

【0135】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。成膜速度は、好ましくは0.05~1.00nm/s、より好ましくは0.100~0.500nm/sである。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凹凸が生じてしまう。

【0136】TiO_xおよびCdは、供給したほぼ全量が基板上に成長するPGT結晶に取り込まれるので、目

的とする組成比に対応した比率の蒸発速度で基板上に供給すればよい。しかし、PbOは蒸気圧が高いので組成ずれを起こしやすく、制御が難しい。これまで鉛系の強誘電体材料では、組成ずれがなく、より単結晶に近い薄膜は得られていない。本発明では、このPbOの特性を逆に利用し、PbO蒸発源からの基板への供給量比を、形成されるPGT膜結晶における比率に対し過剰とする。過剰供給の度合いは、蒸発源から供給されるPbとTiとの原子比

$$Pb/Ti = E(Pb/Ti)$$

と、形成された強誘電体薄膜の組成におけるPbとTiとの原子比

$$Pb/Ti = F(Pb/Ti)$$

との関係が、

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5$$

好ましくは

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.7 \sim 2.5$$

より好ましくは

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.9 \sim 2.3$$

となるものである。過剰なPbOあるいはペロブスカイト構造に組み込まれないPbOは基板表面で再蒸発し、基板上にはペロブスカイト構造のPGT膜だけが成長することになる。E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti)が小さすぎると、膜中にPbを十分に供給することが困難となり、膜中の(Pb+R) / Tiの比率が低くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならない。一方、E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti)が大きすぎると、膜中の(Pb+R) / Tiの比率が大きくなりすぎて、ペロブスカイト相の他に他のPbリッチ相が出現し、ペロブスカイト単相構造が得られなくなる。

【0137】以上説明したように、PbOおよびTiO_xを蒸発源として用いて付着率を高め、ラジカル酸素により強力に酸化し、かつ基板温度を所定範囲に設定することにより、Pbの過不足のないほぼストイキオメトリのPGT結晶が基板上に自己整合的に成長する。この方法は、ストイキオメトリの鉛系ペロブスカイト結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性の極めて高い強誘電体薄膜が得られる。

【0138】成膜面積が10cm²程度以上ある場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図6に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は10rpm以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度となる。

【0139】以上、強誘電体薄膜の製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッ

タリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面积で得るのに好適である。

【0140】さらに本方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0141】以上では、希土類元素添加チタン酸鉛系の

10 薄膜を製造する方法について述べたが、この方法は、希土類元素を添加しないPT系材料や、PZT系材料などにも適用でき、これらの場合でも同様な効果が得られる。また、Bi系酸化物薄膜にも適用できる。Bi系酸化物薄膜においても、真空中でBiの蒸気圧が高いために、これまで組成制御が不十分であったが、この方法においてPbO蒸発源をBi₂O₃蒸発源に替えることで同様に製造できることを確認している。Bi系の場合も、Biが過不足無く自己整合的に結晶に取り込まれ、ストイキオメトリの強誘電体薄膜結晶が得られる。

20 【0142】Si基板表面処理

Si単結晶基板を用いる場合、バッファ薄膜の形成前に、基板に表面処理を施すことが好ましい。以下に、表面処理の必要性について説明する。

【0143】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク(3次元的な大きな結晶)の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。これは、片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合がある。前者はほとんどの結晶表面で存在する。後者は一般に表面に超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさをa、bとするとき、ma、nbの大きさの超格子構造が生じた場合、これをm×n構造とよぶ。

【0144】Si基板上に酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるためには、Si基板表面の構造が安定で、かつSi基板表面が、その結晶構造情報を、成長させる酸化物薄膜へ伝える役割を果たさなければならない。バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は1×1構造なので、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるための基板の表面構造は、安定な1×1構造であることが必要である。

【0145】しかし、清浄化されたSi(100)の表面は、後述するように、1×2または2×1構造となり、Si(111)の表面は、7×7または2×8構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となってしまうため、好ましくない。

50 【0146】また、これらの清浄化されたSi表面は、

反応性に富み、特に、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度（700°C以上）では、真空中の残留ガス、とくに炭化水素と反応をおこし、表面にSiCが形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。したがって、酸化物薄膜の形成に際しては、反応性に富んだSi表面を保護する必要がある。

【0147】このようなことから、Si単結晶基板に、以下の方法で表面処理を施すことが好ましい。

【0148】この方法では、まず、表面が清浄化されたSi単結晶基板を、図6に示すホルダにセットして真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱して、基板表面にSi酸化物層を形成する。酸化性ガスとしては、上記した強誘電体薄膜の場合と同様なものを用いることができるが、空気を用いてもよい。Si酸化物層は、基板表面を再配列、汚染などから保護するためのものである。Si酸化物層の厚さは、0.2~10nm程度することが好ましい。厚さが0.2nm未満であると、Si表面の保護が不完全となるからである。上限を10nmとした理由は、後述する。

【0149】上記の加熱は、300~700°Cの温度に、0~10分間程度保持して行う。このとき、昇温速度は、30~70°C/分程度とする。温度が高すぎたり、昇温速度が速すぎたりすると、Si酸化物層の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si酸化物層が厚くなりすぎてしまう。

【0150】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 1×10^{-7} ~ 1×10^{-4} Torr程度の真空にし、酸化性ガスの導入により、少なくとも基板近傍の雰囲気中の酸素分圧が 1×10^{-4} ~ 1×10^{-1} Torrとなるようにして行うことが好ましい。

【0151】上記工程後、真空中で加熱する。基板表面のSi結晶は、Si酸化物層により保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応してSiCが形成されるなどの汚染が発生しない。加熱温度は、600~1200°C、特に700~1100°Cとすることが好ましい。600°C未満であると、Si単結晶基板表面に 1×1 構造が得られない。1200°Cを超えると、Si酸化物層によるSi結晶の保護が十分ではなくなり、Si単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0152】次いで、Zrおよび酸化性ガスか、Zr、希土類元素（ScおよびYを含む）および酸化性ガスを、基板表面に供給する。この過程で、Zr等の金属は前工程で形成したSi酸化物層を還元し、除去することになる。同時に露出したSi結晶表面にZrおよび酸素、またはZr、希土類元素および酸素により、 1×1 の表面構造が形成される。

【0153】表面構造は、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。例えば、好ましい構造である 1×1 の表面構造の場合、電子線入射方向が[110]

で図7(a)に示すような1倍周期C1の完全なストリーケパターンとなり、入射方向を[1-10]にしても全く同じパターンとなる。一方、Si単結晶清浄表面は、たとえば(100)面の場合 1×2 または 2×1 であるか、 1×2 と 2×1 とが混在している表面構造となる。このような場合には、RHEEDのパターンは、電子線の入射方向[110]または[1-10]のいずれか、または両方で、図7(b)に示すような1倍周期C1と2倍周期C2を持つパターンになる。 1×1 の表面構造においては、上記RHEEDのパターンでみて、入射方向が[110]および[1-10]の両方で、2倍周期C2が見られない。

【0154】なお、Si(100)清浄表面も 1×1 構造を示す場合があり、われわれの実験でも何度か観察された。しかし、 1×1 を示す条件は不明確であり、安定に再現性よく 1×1 をSi清浄面で得ることは、現状では不可能である。 1×2 、 2×1 、 1×1 いずれの構造の場合であっても、Si清浄面は真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応してSiCが形成されて、基板表面の結晶が乱れやすい。

【0155】Zr、またはZrおよび希土類元素は、これらを酸化性雰囲気中で蒸着して酸化物膜を形成したときの膜厚が0.3~10nm、特に3~7nm程度となるように供給することが好ましい。このような供給量の表示を、以下、酸化物換算での供給量という。酸化物換算での供給量が0.3nm未満では、Si酸化物の還元の効果が十分に発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生しやすくなり、表面の結晶の配列が凹凸により 1×1 構造でなくなることがある。上記Si酸化物層の厚さの上限の好ましい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0156】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、2~50cc/分程度供給することが好ましい。酸化性ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因で決まるので、あらかじめ最適な供給量を求めておく。

【0157】酸化ジルコニウム系層、希土類酸化物系層の形成方法

バッファ薄膜のうち酸化ジルコニウム系層は、本出願人がすでに特願平7-93024号において提案した方法で形成することが好ましい。

【0158】酸化ジルコニウム系層の形成にあたっては、まず、基板を加熱する。成膜時の加熱温度は酸化ジルコニウムの結晶化のために400°C以上であることが望ましく、750°C以上であれば結晶性に優れた膜が得られ、特に分子レベルの表面平坦性を得るために850°C以上であることが好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、1300°C程度である。

【0159】次いで、 Zr を電子ビーム等で加熱し蒸発させ、基板表面に供給すると共に、酸化性ガスおよび必要に応じ希土類元素を基板表面に供給して、酸化ジルコニウム系薄膜を形成する。成膜速度は、好ましくは0.05～1.00 nm/s、より好ましくは0.100～0.500 nm/sとする。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0160】なお、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した強誘電体薄膜形成の場合と同様である。

【0161】酸化ジルコニウム系層の上に希土類酸化物系層を積層する場合、蒸発源として希土類元素だけを用いればよい。このときの酸化性ガスの導入条件や基板の温度条件等は、酸化ジルコニウム系層の場合と同様とすればよい。両薄膜において同一の希土類元素を使用する場合には、酸化ジルコニウム系層が所定の厚さに形成されたときに Zr の供給を停止し、希土類金属だけを引き続いて供給することにより、連続して希土類酸化物系層を形成することができる。また、酸化ジルコニウム系薄膜を傾斜構造とする場合には、 Zr の供給量を徐々に減らし、最後にはゼロとして、希土類酸化物系層の形成に移行すればよい。

【0162】ペロブスカイト下地層の形成方法

ペロブスカイト下地層として $BaTiO_3$ 膜を形成する場合について説明する。

【0163】酸化ジルコニウム系層または希土類酸化物系層を成膜した後、加熱および酸化性ガスの導入を続けながら、 Ba および Ti を基板表面に供給する。供給量は、 $Ba : Ti = 1 : 1$ となるようにすることが好ましい。成膜時の蒸着基板の温度および成膜初期の Ba/Ti 供給量比は、 $BaTiO_3$ 膜の配向性に影響を及ぼす。 $BaTiO_3$ 膜、酸化ジルコニウム系層($Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$)および $Si(100)$ 基板の結晶方位関係が、前述した好ましい関係、すなわち、 $BaTiO_3(001) // Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}(001) // Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[100] // Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100] // Si[010]$ となるようにするために、 $BaTiO_3$ 成膜における加熱温度は800～1300°C、好ましくは900～1200°Cが望ましい。また、成長初期の Ba/Ti 供給量比は、1～0、好ましくは1～0.8とすることが望ましい。すなわち、成長初期には Ti 過剰にすることが好ましい。なお、 Ba/Ti 供給量比が0であるとは、成長初期には Ti のみの供給であってもよいことを示す。加熱温度が高すぎると、薄膜積層体に相互拡散が生じ、結晶性が低下してしまう。一方、加熱温度が低すぎたり、成長初期の Ba/Ti 比が適切でなかったりすると、形成される $BaTiO_3$ 膜が目的とする(001)配向ではなく(110)

配向になるか、または(001)配向 $BaTiO_3$ 膜に(110)配向結晶が混在してしまう。成長初期には、供給された Ba が下地の酸化ジルコニウム系層と反応して、目的の配向を有する $BaTiO_3$ が得られにくい。成長初期に Ti 過剰とするのは、 Ba と酸化ジルコニウムとの反応を避けるためである。なお、ここでいう成長初期とは、膜厚が1nm程度以下である範囲内である。

【0164】ペロブスカイト下地層形成時の成膜速度、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した酸化ジルコニウム系層形成の場合と同様である。

【0165】酸化ジルコニウム系層や希土類酸化物系層、ペロブスカイト下地層の上記形成方法は、上記した強誘電体薄膜の場合と同様に、従来の真空蒸着法、スペッタリング法、レーザーアブレージョン法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地がない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面积で得るのに好適である。上記方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0166】電極層の形成方法

電極層を金属から構成する場合、蒸着により形成することが好ましい。蒸着時の基板温度は、500～750°Cとすることが好ましい。基板温度が低すぎると、結晶性の高い膜が得られず、基板温度が高すぎると膜の表面の凹凸が大きくなってしまう。なお、蒸着時に真空槽内に微量の酸素を流しながらRFプラズマを導入することにより、さらに結晶性を向上させることができる。具体的には、例えばPt薄膜において、(001)配向中に(111)配向が混入することを防ぐ効果がある。

【0167】電極層をInを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物から構成する場合、上記した強誘電体薄膜やペロブスカイト下地層の形成方法を利用するこが好ましく、この他、反応性多元蒸着法やスペッタ法を利用することもできる。

【0168】本発明では、強誘電体薄膜がエピタキシャル膜であるので、その表面の平坦度が良好となるが、強誘電体薄膜の組成や形成方法によっては十分な平坦度が得られないこともある。そのような場合には、強誘電体

40 薄膜表面を研磨して平坦化することができる。研磨には、アルカリ溶液等を用いる化学的研磨、コロイダルシリカ等を用いる機械的研磨、化学的研磨と機械的研磨との併用などを用いればよい。

【0169】強誘電体薄膜表面を研磨すると、研磨歪が残留することがある。強誘電体の電気的特性は応力により大きく変化するため、研磨歪を除去するために、必要に応じて強誘電体薄膜にアニールを施すことが好ましい。アニールは、好ましくは300～850°C、より好ましくは400～750°Cで、好ましくは1秒間～30分間、より好ましくは5～15分間行う。

【0170】なお、研磨を行わない場合でも、強誘電体特性を向上させるために、必要に応じてアニールを施してもよい。この場合のアニールは、好ましくは300℃以上、より好ましくは500℃以上、さらに好ましくは650℃以上、かつ好ましくは850℃以下、より好ましくは800℃以下で、好ましくは1秒間～30分間、より好ましくは5～15分間行う。

【0171】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0172】実施例1

特願平7-219850号、特願平7-24060号に記載された方法に準じ、以下のようにして強誘電体薄膜を形成した。

【0173】酸化物薄膜を成長させる単結晶基板として、その表面が(100)面となるように切断して鏡面研磨したSi単結晶ウエハー(直径2インチ)を用いた。このウエハー表面を40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄した。

【0174】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空槽を 10^{-6} Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面をSi酸化物を用いて保護するため、基板を20rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズルから25cc/分の割合で導入しつつ、600℃に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物膜が形成された。

【0175】次いで、基板を900℃に加熱し、回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入し、前記基板上に金属Zrを蒸発源から蒸発させることにより、ZrO₂の膜厚に換算して5nmとなるように供給し、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。

【0176】さらに、基板温度を900℃、基板回転数を20rpmとし、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で、Si表面処理基板表面上に金属Zrを蒸発源から供給することにより、厚さ10nmのZrO₂膜を形成した。このZrO₂膜の900℃における面内格子定数を測定したところ、0.517nmであった。

【0177】次いで、ZrO₂膜を形成した基板を蒸着基板として、BaTiO₃膜を形成した。蒸着基板は、900℃に加熱し、20rpmで回転させた。このとき、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入し、基板上に金属Baと金属Tiとを蒸発源から蒸発させることにより、BaTiO₃膜を形成した。成膜初期には、TiだけをTiO₂膜の厚さに換算して0.5nmとなるように供給し、次いで、成膜速度を0.05nm/sとしてBaTiO₃膜の厚さに換算して2nmとなるようにTiおよびBaを供給し、次いで、成膜速度を0.2nm/sに上げ、図3に示す厚さのBaTiO₃膜とし、Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)エピタキシャル構造体を作製した。

【0178】BaTiO₃バルク材の900℃における格子定数(x_{F0})は0.405nmであり、一方、上記ZrO₂膜の900℃における面内の格子定数(x_B)は上記のように0.517nmであるから、式 $m x_{F0} / n x_B$

において $m=4$ 、 $n=3$ とすると、格子定数のずれ(ミスマッチ)を表すこの式の値は

$$1.620 / 1.551 = 1.044$$

となり、本発明範囲内であることがわかる。また、X線回折およびRHEEDによる測定の結果、基板上に形成した薄膜のすべてが(001)配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0179】形成した各BaTiO₃膜について、X線回折における(001)面反射からc軸の格子定数(c面間隔)を、また、(001)面反射および(303)面反射からa軸の格子定数(a面間隔)を求めた。図3に、BaTiO₃膜の厚さと、各面間隔との関係を示す。図3には、無歪みのBaTiO₃の面間隔、すなわち、BaTiO₃バルク材の面間隔(a面間隔:0.39932nm、c面間隔:0.40347nm)を点線で示してある。

【0180】図3から、強誘電体薄膜が薄くなるにしたがい無歪み状態に近くなっていくことがわかる。また、膜厚が50nm以下のときには、格子歪みが本発明範囲に収まっていることがわかる。

【0181】実施例2

実施例1で作製したエピタキシャル構造体の上に、70

30 0℃でPt金屈を蒸着してPt膜を形成し、Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)エピタキシャル構造体を得た。このPt膜の600℃における面内の格子定数を測定したところ、0.394nmであった。

【0182】さらに、このエピタキシャル構造体を蒸着基板として、強誘電体材料であるPr含有チタン酸鉛(以下、PPTという)を蒸着し、PPT膜を形成した。具体的には、まず、基板を600℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にPbO、TiO_x(x=1.67)およびPrをそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、図4に示す厚さのPPT膜を形成した。蒸発源からの供給は、PbO:Pr:TiO_xのモル比が2:0.1:1となるように制御しながら行った。すなわち、

$$E_{(Pb/Ti)} = 2.0 \\ \text{とした。}$$

【0183】このPPT膜の組成(原子比)を蛍光X線分析により調べたところ、

$$(Pb + Pr) / Ti = 1.00,$$

$$Pb / (Pb + Pt) = 0.92$$

であった。この組成では

$$F(Pb/Ti) = 0.92$$

となるので、

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 2.2$$

となる。

【0184】PPTバルク材の600°Cにおける格子定数は0.396nmであり、一方、PPT膜の下に存在するPt膜の600°Cにおける格子定数は上記したように0.394nmなので、

$$\text{式 } m \times F_0 / n \times B$$

においてmおよびnを共に1とすると、格子定数のずれを表すこの式の値は

$$0.396 / 0.394 = 1.0051$$

となり、本発明範囲内であることがわかる。また、X線回折およびRHEEDによる測定の結果、基板上に形成した薄膜のすべてが(001)配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0185】形成した各PPT膜について、a面間隔およびc面間隔を実施例1と同様にして求めた。図4に、PPT膜の厚さと各面間隔との関係を示す。図4には、無歪みのPPTの面間隔、すなわち、PPTバルク材の面間隔も示してある。

【0186】図4において、厚さが9.9nmのPPT膜では、c面間隔が無歪みのときのc面間隔に対し1.015(0.4026/0.4020)倍大きくなるように格子が歪んでおり、同様にして算出された格子歪みは、厚さ16.4nmでは0.9978倍、厚さ29.0nmでは0.9935倍、厚さ47.2nmでは0.9913倍、厚さ100.0nmでは0.9891倍であり、いずれも本発明における好ましい範囲内に収まっている。

【0187】各エピタキシャル構造体のPPT膜表面に、蒸着法とリソグラフィー法とを用いて直径50μmのAl電極を形成し、Pt膜からリードを取り出し、ソーヤタワー回路を用いて自発分極を測定した。この結果、PPT膜の厚さが300nm(無歪みのときのc面間隔の0.9818倍)である構造体では自発分極が30μC/cm²であったのに対し、厚さ47.2nm(無歪みのときのc面間隔の0.9913倍)のものでは40μC/cm²、厚さ9.9nm(無歪みのときのc面間隔の1.015倍)のものでは55μC/cm²であった。

【0188】この結果から、PPT膜が薄くなるほど成膜時にPPT膜の二次元圧縮応力が増大し、これにともない、室温まで冷却したときの自発分極値が増大することがわかる。

【0189】実施例3

実施例2と同様にして、Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)エピタキシャル構造体を得た。

【0190】さらに、このエピタキシャル構造体を蒸着

基板として、PbTiO₃膜を蒸着法により形成した。具体的には、まず、基板を600°Cに加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にPbOおよびTiO_x(x=1.67)をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、図5に示す厚さのPbTiO₃膜を形成した。蒸発源からの供給は、PbO:TiO_xのモル比が2:1となるように制御しながら行った。すなわち、

10 E(Pb/Ti) = 2.0
とした。

【0191】このPbTiO₃膜の組成(原子比)を蛍光X線分析により調べたところ、

$$Pb/Ti = 1.00,$$

であった。したがって、

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 2.0
となる。$$

【0192】PbTiO₃バルク材の600°Cにおける格子定数は0.397nmであり、一方、PbTiO₃膜

20 の下に存在するPt膜の600°Cにおける格子定数は上記したように0.394nmなので、

$$\text{式 } m \times F_0 / n \times B$$

においてmおよびnを共に1とすると、格子定数のずれを表すこの式の値は

$$0.397 / 0.394 = 1.0076$$

となり、本発明範囲内であることがわかる。

【0193】形成した各PbTiO₃膜について、a面間隔およびc面間隔を実施例1と同様にして求めた。図5に、PbTiO₃膜の厚さと各面間隔との関係を示す。図5には、無歪みのPbTiO₃の面間隔、すなわち、PbTiO₃バルク材の面間隔も示してある。

【0194】図5から、厚さ5~100nmでは、c面の面間隔が無歪みのときのc面の面間隔の0.984~0.989倍であり、いずれも本発明範囲内に収まっている。しかし、厚さが50nmおよび100nmのPbTiO₃膜では、ドメイン形成が認められた。すなわち、X線回折において、(001)面のピーク以外に(100)面のピークが認められ、本明細書で定義するエピタキシャル膜とはなっていなかった。これに対し厚さが5~30nmのPbTiO₃膜では、X線回折において(001)単一配向であることが確認され、また、RHEEDによりストリーク状のパターンが認められたので、エピタキシャル膜であることがわかった。

【0195】各エピタキシャル構造体のPbTiO₃膜表面に、蒸着法とリソグラフィー法とを用いて直径50μmのAl電極を形成し、Pt膜からリードを取り出し、ソーヤタワー回路を用いて自発分極を測定した。この結果、PbTiO₃膜の厚さが20nmである構造体ではリードがなく測定が可能であり、自発分極は60μC/cm²であった。また、5~30nmの厚さにおいて、これ

とほぼ同じ自発分極値が得られた。これに対し PbTiO₃膜の厚さを 50~300 nmとしたときには、(001)配向と(100)配向とが混在し、自発分極は 20~40 μC/cm²と小さかった。

【0196】この結果から、PbTiO₃の厚さが 30 nm以下であれば、従来のPbTiO₃膜で形成されやすかったドメイン構造が形成されずにエピタキシャル膜となるので、リーケが生じず、また、二次元引っ張り応力を減少させやすくなるので、自発分極が増大することがわかる。

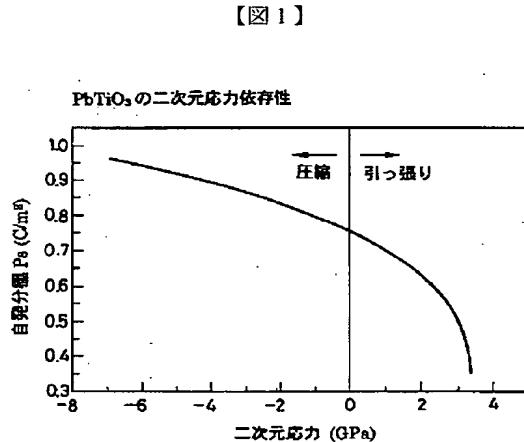
【図面の簡単な説明】

【図1】強誘電体(PbTiO₃)薄膜の二次元応力と自発分極との関係を示すグラフである。

【図2】(a)、(b)および(c)は、単結晶基板とその上に形成されたエピタキシャル薄膜との間に格子定数のずれ(ミスフィット)が存在した場合における薄膜結晶格子の変形を、模式的に表す説明図である。

【図3】Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)基板上に形成したBaTiO₃膜について、膜の厚さとa面間隔およびc面間隔との関係を示すグラフである。

【図4】Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)基板上に形成したPPT(P_r添加チタン酸鉛)膜について、膜の厚さとa面間隔およびc面間隔との関係を示すグラフである。



【図1】

【図5】Si(100)/ZrO₂(001)(10nm)/BaTiO₃(001)(100nm)/Pt(001)(100nm)基板上に形成したPbTiO₃膜について、膜の厚さとa面間隔およびc面間隔との関係を示すグラフである。

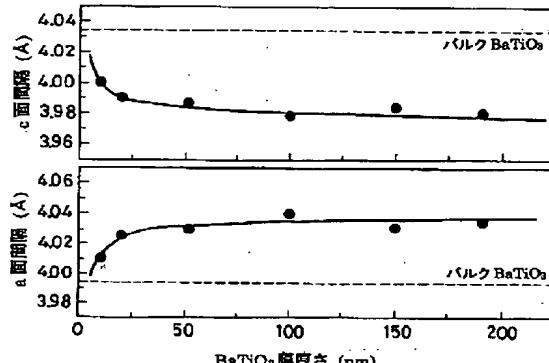
【図6】本発明の強誘電体薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

【図7】(a)は1×1の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図であり、(b)は2×1、1×2あるいはこれらが混在している場合のRHEEDパターンを示す模式図である。

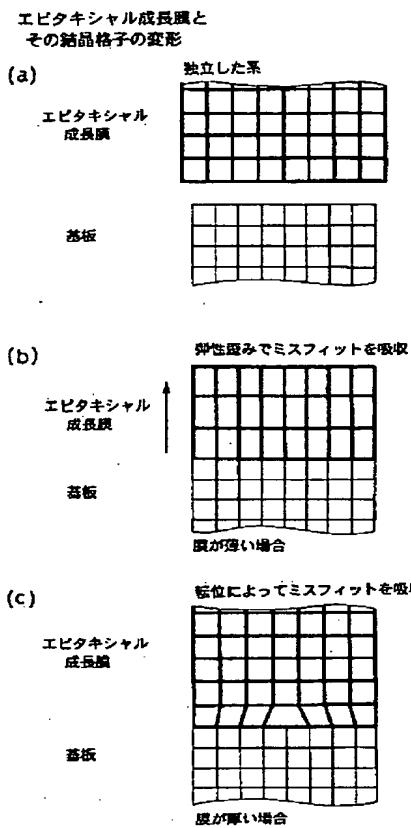
【符号の説明】

- 1 蒸着装置
- 1 a 真空槽
- 2 基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 20 8 酸化性ガス供給口
- 9 PbO蒸発部
- 10 TiO_x蒸発部
- 11 希土類元素蒸発部

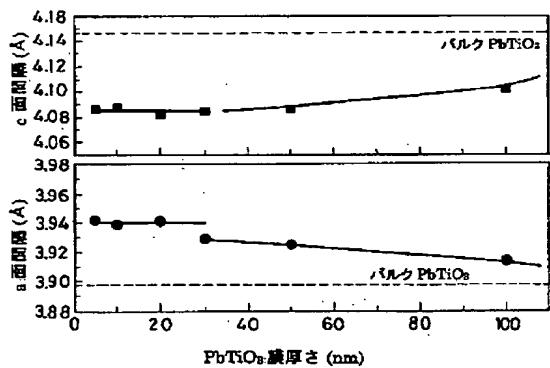
【図3】



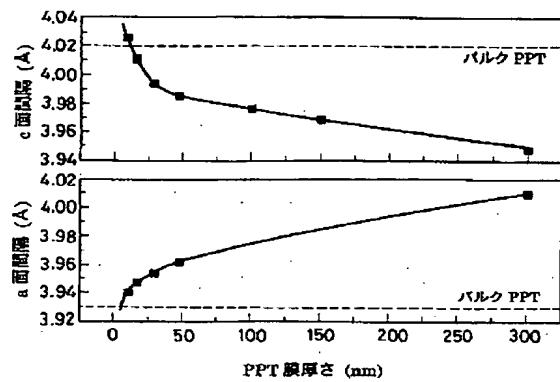
【図2】



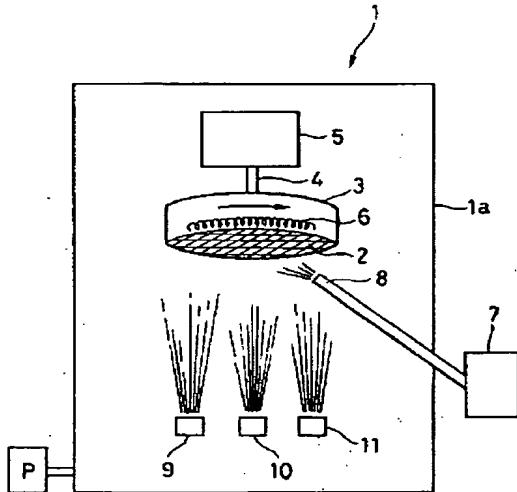
【図5】



【図4】

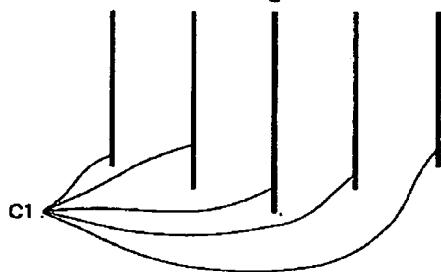


【図6】

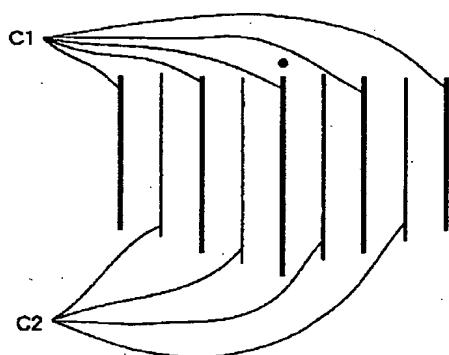


【図7】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int.C1.6
 H O 1 L 21/8242
 27/14
 21/8247
 29/788
 29/792
 37/02

識別記号

F I	H O 1 L 27/10	6 5 1
	27/14	Z
	29/78	3 7 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.